Google

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com durchsuchen.

Part. anal.

ANLEITUNG

ZUR

CHEMISCHEN UNTERSUCHUNG

DER

INDUSTRIE-GASE.

VON

Dr. CLEMENS WINKLER,
PROFESSOR DER CHEMIE AN DER K. S. BERGACADEMIE FREIBERG.

ERSTE ABTHEILUNG:

QUALITATIVE ANALYSE.

MIT 31 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND EINER LITHOGRAPHIRTEN TAFEL.

FREIBERG,
J. G. ENGELHARDT'SCHE BUCHHANDLUNG (M. ISENSEE).
1876.

~~V 170~~

Chem 1148.76 (Ie abth.; IIe, e lief.)

1878, June 4.
Abbott Fund.

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen bleibt vorbehalten.

Vorwort.

Von der Ueberzeugung beseelt, dass die Auffindung geeigneter Methoden zur raschen Untersuchung der durch die Industrie erzeugten gasförmigen Producte von vortheilhaftester Rückwirkung auf die Verfolgung, das Verständniss und die Ausbildung der verschiedenen Grossprocesse sein müsse, habe ich mich seit einigen Jahren damit beschäftigt, einen systematischen Gang der technisch-chemischen Gasanalyse auszuarbeiten und erlaube mir nun, als erstes Product dieser Bestrebung, das vorliegende Büchlein, enthaltend, zunächst eine Anleitung zur qualitativen Untersuchung der Industriegase, der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Die in der analytischen Chemie allgemein gültige Regel, der quantitativen Untersuchung eines Körpers seine qualitative vorauszuschicken und die sich dabei ergebenden Bestandtheile verschiedenen Gruppen einzuordnen, hat sich auch bei der Untersuchung von Gasgemengen als unbedingt nothwendig herausgestellt und vielleicht ist die Nichtberücksichtigung dieser Nothwendigkeit die Ursache gewesen, dass die technisch-chemische Gasanalyse bis jetzt so auffallend langsam vorwärts geschritten ist.

Wenn ich im Nachstehenden versuche, in gedrängter Weise einen Gang vorzuzeichnen, welcher es ermöglichen soll, die Beschaffenheit irgend eines Gasgemenges festzustellen, bevor man das Quantitätsverhältniss ermittelt, welches zwischen seinen Bestandtheilen obwaltet, so bin ich mir wohl bewusst, nur Unvollkommenes geschaffen zu haben. Aber, wenn meine Hoffnung mich nicht trügt, wird das Wenige und Mangelhafte, was ich jetzt zu bieten vermag, sich in Kürze als entwicklungsfähig erweisen

und bei sachkundiger Pflege dereinst zu einem neuen und sicherlich wichtigen Zweige der analytischen Chemie heranwachsen.

In einiger Zeit — vielleicht in Jahresfrist — gedenke ich dieser Abtheilung eine zweite folgen zu lassen, welche die quantitative Analyse der Industriegase behandeln und in engstem Anschluss zur ersten stehen wird.

Besonderen Dank habe ich Herrn Ferdinand Bischoff, Hüttenmeister auf dem Blaufarbenwerke Pfannenstiel bei Aue, auszusprechen, welcher es auf meine Bitte übernahm, die zugehörigen Skizzen in kunstgerechter Zeichnung auszuführen. Der Schnitt letzterer erfolgte in dem bewährten xylographischen Atelier von F. A. Brockhaus in Leipzig, wie denn die Verlagshandlung überhaupt kein Opfer gescheut hat, um die Ausstattung des Büchleins zu einer guten und vollkommenen zu machen.

Freiberg, den 15. August 1876.

Clemens Winkler.

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Erster Abschnitt.

Operationen, Apparate und Geräthschaften 11

1. Die Wegnahme der Gasproben 11
   a. das Absaugen der Gasproben 11
   b. die Aspiratoren 17
   c. die Aufbewahrungs- und Absorptionsgefässe . 20

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien 29

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

Wasser 29

II. Säuren und Halogen.

1. Schwefelsäure 30
2. Salpetersäure 31
3. Chlorwasserstoffsäure 31
4. Molybdänsäure 31
5. Schwefelwasserstoff 31
6. Jodlösung 31
7. Weinsäure 31
8. Pyrogallussäure 32

III. Basen und Metalle.

1. Kaliumhydroxyd 32
2. Ammoniak 33
3. Bariumhydroxyd 34
4. Calciumhydroxyd 34
5. Schwefelammonium 34
6. Quecksilber 34
7. Zink 34

IV. Salze.

Seite

1. Chlorkalium 35
2. Jodkalium 35
3. Cyankalium 36
4. Uebermangansaures Kalium 36
5. Nitroprussidnatrium 36
6. Chlorbarium 36
7. Chlorcalcium 36
8. Magnesiumsolution 37
9. Manganchlorür 37
10. Ferrosulfat 37
11. Eisenchlorid 37
12. Essigsaures Blei 37
13. Kupferchlorür 38
14. Nessler's Reagens 39
15. Salpetersaures Silber 39
16. Natriumpalladiumchlorür 39

V. Reagenspapiere.

1. Lackmuspapier 39
2. Curcumapapier 39
3. Stärkelösung und Jodkaliumstärkepapier 40
4. Bleipapier 40
5. Manganchlorürpapier 40

B. Reagentien auf trocknem Wege.

1. Sprengkohle 41
2. Feinzertheilte Kohle 41
3. Phosphorsalz 41
4. Kupferoxyd 42

Dritter Abschnitt.

Eigenschaften und Reactionen der Gase 43

Erste Gruppe.

a. Ammoniak 44
b. Salpetrige Säure 46
c. Untersalpetersäure 49

Zweite Gruppe.

a. Chlor 51
c. Chlorwasserstoff 53
c. Cyan 56
d. Cyanwasserstoff 57

Seite

e. Schwefelwasserstoff 60
f. Fluorsilicium 65
g. Schweflige Säure 66
h. Kohlensäure 71

Dritte Gruppe.

a. Phosphorwasserstoff 74
b. Arsenwasserstoff 77
c. Antimonwasserstoff 80

Vierte Gruppe.

Sauerstoff 82

Fünfte Gruppe.

Kohlenoxyd 85

Sechste Gruppe.

Stickoxyd 91

Siebente Gruppe.

a. Stickoxydul 96
b. Wasserstoff 99
c. Grubengas 103
d. Aethylen 105
e. Acetylen 108
f. Kohlenoxysulfid 110
g. Stickstoff 114

Vierter Abschnitt.

Systematischer Gang der qualitativen Gasanalyse . . . 117
I. Vorprüfung 120
1. Prüfung vor der Entzündung 121
A. Prüfung auf Farbe und Geruch 121
B. Reaction auf Pflanzenfarben 122
C. Verhalten gegen Jodkaliumstärkepapier . . . 123
D. Verhalten gegen Silberlösung 123
E. Verhalten gegen Barytwasser 124
F. Verhalten gegen Chlorwasserstoff 124
G. Verhalten gegen Ammoniak 124
H. Prüfung des Gases auf seine Brennbarkeit und auf sein Vermögen, die Verbrennung zu unterhalten . 124
2. Prüfung nach der Entzündung 127
A. Verhalten bei Abkühlung der Flamme . . . 127
B. Verhalten gegen Barytwasser 127
C. Verhalten gegen Ammoniak 127

Seite

II. Eigentliche Untersuchung 128

Erste Gruppe 131

a. Ammoniak 132

b. Salpetrige Säure 132

c. Untersalpetersäure 133

Zweite Gruppe 134

a. Chlor 135

b. Chlorwasserstoff 136

c. Cyan 136

d. Cyanwasserstoff 137

e. Schwefelwasserstoff 137

f. Fluorsilicium 139

g. Schweflige Säure 141

h. Kohlensäure 141

Dritte Gruppe 142

a. Phosphorwasserstoff 142

b. Arsenwasserstoff 143

c. Antimonwasserstoff 144

Vierte Gruppe 145

Sauerstoff 145

Fünfte Gruppe 148

Kohlenoxyd 148

Sechste Gruppe 150

Stickoxyd 150

Siebente Gruppe 150

a. Stickoxydul 151

b. Wasserstoff 153

c. Kohlenwasserstoff { Grubengas, Aethylen, Acetylen 153

d. Kohlenoxysulfid 155

e. Stickstoff 156

Anleitung

zur

qualitativen Analyse

der

Industrie-Gase.

Einleitung.

Man nennt unser Zeitalter das Zeitalter der Steinkohle und des Dampfes und in der That hat es nie eine Periode gegeben, in welcher es der Mensch auch nur entfernt in dem Maasse verstanden hätte, durch Verbrennung Wärme zu erzeugen und diese direct zu verwenden, oder in mechanische Kraft umzusetzen, wie dies heutigen Tages der Fall ist. Grossartig und bewundernswerth sind die Wandlungen, die wir im Verlaufe von kaum einem halben Jahrhundert zu verzeichnen haben, imponirend die Macht, welche der menschliche Geist während dieser kurzen Zeitspanne über die Naturkraft erlangte. Er wirft sie in Fesseln und zwingt sie, seinen Zwecken zu dienen; mit ihrem Erkennen machte er sie sich unterthan und entwickelte sich dadurch selbst zum gebietenden, herrschenden Riesen.

War es unstreitig die fruchtbringende Forschung auf dem Gebiete der Naturwissenschaft, welche die heutige Machtentfaltung der civilisirten Menschheit herbeiführte und diese ein Herrscherreich errichten liess, das den ganzen Erdball umfasst, so darf doch andrerseits nicht vergessen werden, dass der Beherrscher eines Reichs auch ein getreuer, umsichtiger Verwalter desselben sein soll. Kein Staat, und stünde er bis an die Zähne in Waffen, vermag sich dauernd zu erhalten, wenn seine innere Verwaltung darniederliegt und das blühendste Geschäft kommt zum Verfall, sobald seinem Leiter der Sinn für Wirthschaftlichkeit abgeht. So auch hier. Mögen die Hülfsmittel, die uns die Schöpfung zur Aufrechterhaltung der einmal erlangten Macht und zu ihrer Weiterentfaltung

darbietet, auch unermesslich erscheinen, so fordert doch die intellectuelle Bildung von uns, das, was wir in engen Verhältnissen als gut, ja unumgänglich nothwendig erkennen lernten, auf die grosse Allgemeinheit zu übertragen. Ward, so zu sagen, die Mechanik zum Kriegsminister der souveränen Menschheit, so bedarf diese auch eines Finanzministers und dessen Funktion kann keiner andren Wissenschaft zufallen, als der Chemie.

Was die Chemie im Allgemeinen, wie auch in wirthschaftlicher Hinsicht während eines verhältnissmässig kurzen Zeitraums bereits geleistet hat, ist Jedermann bekannt. Nicht nur, dass eine glänzende Entdeckung der anderen auf dem Fusse folgte, sobald der erste Lichtstrahl der Erkenntniss in ein Jahrtausende altes Dunkel gefallen war; mit ihrem Emporblühen ward die Chemie auch die Schöpferin einer segenspendenden Technik, einer Technik von so tiefgreifenden, das allgemeine, wie das Einzelwohl fördernden Folgen, dass die heutige Generation derselben geradezu nicht mehr zu entbehren vermöchte.

Zur Ueberwachung der chemischen Fabrikindustrie — diese Bezeichnung im weitesten Sinne genommen — zur Verfolgung der von ihr betriebenen Processe, zur Aufstellung der nothwendigen Calculationen und Rentabilitätsberechnungen bedürfen wir vor Allem geeigneter Untersuchungsmethoden. Im rechten Erkennen dieser Nothwendigkeit, vielfach auch unter dem Zwange der Verhältnisse, ist man bestrebt gewesen, der Ausbildung der analytischen Chemie in entsprechender Weise Rechnung zu tragen. In erster Linie für den Ausbau des theoretischen Lehrgebäudes nöthig, bürgerte sich die Analyse allgemach auch in die Arbeitsstätten der Technik ein und die unmittelbare Folge hiervon war, dass sich das Bedürfniss nach rasch zum Ziele führenden, dabei aber möglichst genauen Untersuchungsmethoden geltend machte. Diesem Bedürfniss ist die vollkommenste Berücksichtigung zu Theil geworden und Männer, wie H. Rose, Fr. Mohr, vor Allem aber der sichtende Altmeister R. Fresenius, haben sich durch Ausbildung der Gewichts- und Maassanalyse, A. Plattner durch diejenige der Dokimasie und Löthrohrprobirkunde, den bleibenden

Dank nicht allein der theoretischen, sondern insbesondere auch der technischen Chemiker erworben. Nur eine Lücke ist geblieben und die Nothwendigkeit, sie auszufüllen, tritt mehr und mehr zu Tage: Es mangelt noch an einfachen, practischen Methoden zur Untersuchung der gasförmigen Producte, welche die Technik erzeugt. Die Gasanalyse ist seit Langem das Stiefkind der zerlegenden Chemie gewesen und seit der Publikation der classischen Arbeiten R. Bunsen's ist sie nur um wenige Schritte vorwärts gekommen. Bunsen's gasometrische Methoden sind aber vorwiegend für die Verfolgung rein wissenschaftlicher Zwecke bestimmt und, obwohl an sich unerreicht dastehend, vermochten sie sich doch nur ausnahmsweise in technische Laboratorien einzubürgern, weil sie zu kostspielige Apparate, zu kunstgeübte Hände und zu viel Zeit zur Ausführung erfordern.

Das Bedürfniss nach möglichst einfachen Methoden zur Untersuchung der Industriegase wird aber, wie erwähnt, immer lebhafter und dringender empfunden. Man hat nachgerade ermessen gelernt, wie wichtig es ist, sich stetig Klarheit über die Entstehung, Vertheilung und Zusammensetzung der bei den verschiedenen Fabrikationsprocessen erzeugten Gase zu verschaffen, die, wenn auch unsichtbarer, ja oft kaum mit den Sinnen wahrnehmbarer Stoff, doch immerhin Stoff sind, dessen Nichtberücksichtigung wirthschaftlich eben so verwerflich ist, wie die wissentliche Einbusse an fassbarer Substanz.

Von besonderer Wichtigkeit dürften aber ferner die Rückschlüsse sein, die man aus der Untersuchung irgend eines Gasgemenges auf den Process, dem dasselbe entstammt, zu ziehen vermag. So sei z. B. bezüglich der Verbrennung bemerkt, dass die Zahl der Ofenconstructionen Legion ist, dass man Rostlage, Rostweite, Verhältniss von Rostfläche zu Essenquerschnitt u. A. m. hundertfältig abgeändert hat, dass man sich aber bei allen diesen Variationen fast ausschliesslich von der Erfahrung leiten liess, sich der rohen Empirie in die Arme warf. Und doch dürfte es zu den Aufgaben der technischen Chemie, zu den Obliegenheiten des Chemikers und Metallurgen gehören, auf Grund volumetrischer

Gasuntersuchungen genau angeben zu können, welche Ofenconstruction in diesem und welche in jenem Falle die richtige sei, wie man den Essenzug zu bemessen, in welcher Weise die Verbrennung zu verläufen habe, auf welches Maass der Sauerstoffgehalt der in den Schornstein entweichenden Gase beschränkt sein müsse und bis zu welchem Grade der Ballast des wärmeentführenden Stickstoffs, mithin der Luftüberschuss, vertreten sein dürfe. Die Wichtigkeit derartiger Bestimmungen hat in neuerer Zeit der Process der Schwefelsäurefabrikation dargethan, welcher nur dann einen normalen, regelrechten Verlauf nimmt, wenn der Gehalt der aus den Bleikammern austretenden Gase an Sauerstoff ein gewisses Maass nicht unter- und nicht überschreitet.

Es ist sicher anzunehmen, dass es ähnliche Bedingungen zu erfüllen gilt, wenn es sich darum handelt, durch Verbrennung von Kohle den grösstmöglichen Wärmeeffect zu erreichen. Wie bei der Knallgasflamme der höchste Hitzgrad nur durch eine richtige Stellung der Gashähne, durch die entsprechende Vertheilung von Wasserstoff und Sauerstoff, hervorgebracht werden kann, so kommt bei der Verbrennung von Kohle auf Rosten, oder bei der Heizung mit Generatorgasen Alles auf die richtig bemessene Luftzufuhr an. Wird man in diesen Fällen auch jederzeit mit einem gewissen Sauerstoffüberschuss arbeiten müssen, so liegt doch auf der Hand, dass dieses Plus auf das niedrigste Maass zu beschränken ist, wenn man nicht Einbusse an Wärme erleiden will; es ist zu bedenken, dass der Sauerstoff der Luft mit dem Vierfachen seines Volumens an Stickstoff verdünnt ist und dass in Folge dessen der Wärmeverlust, welchen ein bestimmtes Quantum überschüssig nach der Esse abziehender Sauerstoff verursacht, durch diesen Stickstoff sich verfünffacht. Es scheint somit geboten, genau auszumitteln, wie die Verbrennungsgase beschaffen sein müssen, wenn die Verbrennung den höchstmöglichen Wärmeeffect geben soll; durch chemische Untersuchung nachzuweisen, ob eine Feuerung, z. B. eine Flammenofen-, eine Damptkesselanlage und dergleichen, zweckentsprechend, rationell construirt sei und sich auf solche Weise jederzeit eine klare, auf Zahlen basirte Vorstellung vom Vorlaufen

und Ausbringen, der Zufuhr und Abfuhr an Brennstoff bei irgend einem Verbrennungsprocess zu verschaffen. Eine solchen Anforderungen genügende Untersuchungsmethode würde in unserem Zeitalter, welches den grössten Theil seiner Arbeitsleistung der Verbrennungswärme verdankt, nicht allein wissenschaftliche, sie würde auch nationalökonomische Bedeutung haben.

Es sei ferner auf jene anderen Gasgemenge hingewiesen, welche die chemische und hüttenmännische Industrie im bunten Wechsel erzeugt. Es sei erinnert an die Gichtgase der Hohöfen und anderer Schmelzapparate von Schachtform, bei welchen zunächst die Feststellung des zwischen Kohlenoxyd und Kohlensäure herrschenden Verhältnisses bei verschiedener Ofenconstruction, verschiedenem Schmelzgange, geringerer oder höherer Windpressung, kaltem und erhitztem Gebläsewind vielseitiges Interesse gewähren würde. Aber auch über die chemischen Vorgänge beim eigentlichen Schmelzprocess vermöchte die Gasanalyse sicherlich manch' wichtigen Aufschluss zu geben. Wie dürftig ist im Grunde genommen unsre Kenntniss der Reactionen, welche sich in den verschiedenen Ofenzonen vollziehen, wie wenig wissen wir von der Einwirkung mancher gasförmigen Stoffe, die nebenher in grösserer oder geringerer Menge auftreten und welche unserer jetzigen Meinung nach ganz unwesentlich sind, möglicherweise aber doch keine so untergeordnete Rolle spielen, wie wir annehmen, oder doch einer höheren Bedeutung entgegengeführt werden könnten!

Es ist unzweifelhaft, dass schon der geringe Feuchtigkeitsgehalt des Gebläsewindes Theil hat an gewissen Reactionen, die sich innerhalb des Schachtofens vollziehen, und es wäre wichtig, zu ergründen, ob man durch geflissentliche grössere Wasserdampfzufuhr, oder durch Inhalation von Wasserstaub durch die Düsen nicht ganz vortheilhafte Abänderungen im Chemismus des Schmelzganges herbeizuführen vermöchte. Thatsache ist, dass Wasserdampf in höherer Temperatur äusserst kräftig auf die Verbindungen vieler Metalle mit Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, wahrscheinlich sogar auf diejenigen mit Kohlenstoff und Silicium, einwirkt. Erhitzt man gepulvertes Schwefeleisen in einem Strome von Wasser-

dampf zum Glühen, so entwickelt sich massenhaft Schwefelwasserstoffgas, Arseneisen, Arsenkobalt, Arsennickel geben unter gleichen Verhältnissen Arsenwasserstoff, Antimonmetalle Antimonwasserstoff, Phosphormetalle Phosphorwasserstoff. Warum sollte es nicht möglich sein, dass man auf diesem Wege jene gefürchteten, die Qualität des Eisens so schwer schädigenden Verbindungen zerstören könnte? Sollte ein derartiges Reinigungverfahren mit der Reduction des Erzes, dem Hohofenprocesse, nicht wohl zu verbinden sein, so liesse es sich doch vielleicht der Operation des Bessemern's anschliessen. Man könnte sich dann den Bessemerprocess in zwei Hauptphasen zerfallend denken, in eine erste, welche die Verbrennung des im Roheisen enthaltenen Kohlenstoffs und Siliciums durch den Sauerstoff der Luft umfasst, so wie sie jetzt vorgenommen wird, und in eine zweite, bei welcher, an erstere unmittelbar anschliessend, hochgespannter, wenn nöthig überhitzter, Wasserdampf durch die weissglühende Metallsäule gepresst wird, welcher auf das vorhandene Schwefel-, Phosphor- und Arseneisen einwirkt und die darin enthaltenen schädigenden Elemente in Gestalt von Wasserstoffverbindungen verflüchtigt.

Aber auch abgesehen von solchen Verbesserung anstrebenden Versuchen, auf die hinzuweisen, das vorstehende Beispiel einstweilen genügen möge, bleibt der Gasanalyse schon unter den augenblicklich bestehenden Verhältnissen ein weites und fruchtbares Feld der Thätigkeit. Um gleich wieder an den Bessemerprocess anzuknüpfen, sei bemerkt, dass das Wesen der verschiedenen Perioden, welche man jetzt beim Bessemern unterscheidet, ungleich leichter aufgeklärt werden würde, wenn man sich nicht nur auf die Untersuchung des Eisens in den einzelnen Stadien beschränken, sondern diese Untersuchung auch auf die in reicher Menge gasförmig entweichenden Producte ausdehnen wollte. Wie nützlich könnte sich ferner die Gasanalyse erweisen bei allen Processen, welche auf der Zerlegung des Kochsalzes fussen, mag es sich nun dabei um die Ausnutzung des Chlor's, oder diejenige des Natriums handeln! Man denke an die Rolle des Kochsalzes (wie auch des Chlormagnesiums und Chlorcalciums) als Zuschlagsmittel bei der

chlorirenden Röstung, an seine jetzt viel versuchte Ueberführung in Sulfat durch Behandlung mit schwefliger Säure, Luft und Wasserdampf, an die directe Umwandlung derselben in kieselsaures Natrium bei seiner Verwendung in der Glasfabrikation u. A. m. Alle diese Processe streben eine Zerlegung des Chlornatriums an, derart, dass man dessen Chlorgehalt entweder, wie bei der chlorirenden Röstung, an ein Metall zu binden und dieses dadurch extrahirbar zu machen sucht, oder aber, dass man denselben in Gestalt von Chlorwasserstoffgas zur Austreibung bringt unter gleichzeitiger Ueberführung des Natriums in ein Sauerstoffsalz. Es liegt auf der Hand, dass diese Zersetzungen sich durch Einhaltung gewisser Verhältnisse, oder durch Zuführung geeigneter chemischer Agention, wie z. B. Sauerstoff, schwefliger Säure, Wasserdampf, beschleunigen und vervollkommnen lassen müssen; eine richtige und rasche Beurtheilung ihres Verlaufs aber kann durch Untersuchung der entstehenden gasförmigen Producte am leichtesten erreicht werden, wenigstens in vielen Fällen.

Wie nothwendig die Untersuchung aller derjenigen Gasgemenge ist, welche beim Processe der Schwefelsäurebildung entstehen, wird von Tag zu Tag mehr anerkannt, wiewohl noch immer nicht in hinreichendem Maasse. Denn es wird dieser schöne, runde Process erst dann zur höchsten Vollkommenheit, zu der ihm gebührenden Eleganz gebracht werden, wenn sich bei einer Schwefelsäurefabrik vor und hinter dem Gloverthurm, sowie am Ende des Bleikammersystems und endlich am Austrittsrohre des Gay-Lussac-Apparates bleibende Untersuchungsstationen befinden, mit deren Hülfe der Gang des Processes täglich mindestens einmal, bei Unregelmässigkeiten aber öfter controlirt wird.

Sobald man überhaupt dahin gekommen sein wird, die Untersuchungsmanuale der Fabriketablissements auch mit Rubriken für die Ergebnisse regelmässig durchzuführender Gasanalysen zu versehen, sobald man sich dereinst daran gewöhnt hat, die gasförmigen Producte, welche ja täglich zu Millionen von Kilogrammen erzeugt werden, mit ihrem Gewicht in Rechnung zu setzen, sie mit einem Worte als ponderablen Stoff zu betrachten, wird auch als segens-

reiche Folge eine noch mehr vervollkommnete Betriebsführung, eine ökonomischere Ausnutzung der Substanz nicht ausbleiben. So ist die Ueberführung des bei vielen Processen abfallenden Stickstoffs, oder seiner niederen Oxydationsstufen in Cyan- und Ammoniumverbindungen ein Problem, dessen Lösung bis jetzt nur schüchtern versucht wurde und welches doch der entschiedensten Verfolgung werth erscheint; die Anwendung des Stickoxyds als Sauerstoffträger, deren man sich bei der Schwefelsäurefabrikation so erfolgreich bedient, dürfte durchaus nicht allein in diesem einzigen, sondern in noch vielen andren Fällen möglich werden; die Bildung wasserstoff- und kohlenoxydreicher Generatorgase unter Zuhülfenahme von Wasserdampf, bei gleichzeitiger Anwendung des Regenerativsystems könnte möglicherweise ein Hülfsmittel zur Erzeugung hoher Temperaturen abgeben, wie denn auch ganz besonders auf die Neigung der Gase hingewiesen werden muss, sich unter dem Einfluss von Contactsubstanzen chemisch umzusetzen, eine Neigung, welche ganz ausserordentlich erhöht wird, sobald dieselben im richtigen stöchiometrischen Mischungsverhältniss stehen. In allen diesen Fällen müssten die durch die Gasanalyse erlangten Zahlenergebnisse zu unschätzbaren Rathgebern werden.

Allerdings würde die betonte Untersuchung der verschiedenen Gasgemenge nur dann vollkommenen Nutzen gewähren, wenn man sie quantitativ durchzuführen vermöchte, wenn es gelänge, eine einfache und für die Anforderungen der Technik hinlänglich genaue Methode der Gasvolumetrie auszuarbeiten. Die ersten Schritte hierzu sind bereits gethan; um aber auf dem gegebenen Fundamente erfolgreich weiter bauen zu können, ergiebt sich als erste Nothwendigkeit eine sachgemässe Classificirung der Gase, eine Eintheilung derselben in Gruppen und die Beschaffung eines Verfahrens zur qualitativen Analyse aller jener Gasgemische, die in der Industrie aufzutreten vermögen. Denn nur wenn man weiss, welche Gase in dem Untersuchungsobjecte zugegen sind, ist man im Stande, den systematischen Gang festzustellen, welcher für die nachfolgende quantitative Analyse desselben der zweckmässigste ist.

Allerdings wird die qualitative Untersuchung sich nicht immer auf alle Bestandtheile des Gasgemenges zu erstrecken brauchen. So werden wir in einem Schürgase jederzeit das Vorhandensein von Kohlensäure, in einem Hohofengase dasjenige von Kohlenoxyd, in einem Generatorgase die Anwesenheit von Kohlenwasserstoff voraussetzen können; aber neben den mit Bestimmtheit vorhandenen Bestandtheilen können auch gasförmige Beimengungen auftreten, die, selbst wenn ihre Menge untergeordnet sein sollte, doch insofern Bedeutung haben, als sie irgend eine Phase des Processes, dem sie entstammen, kennzeichnen, oder Rückschlüsse auf den ganzen Verlauf desselben gestatten, oder endlich der Gewinnung werth erscheinen.

So beobachtet man in den Bleikammern die Entstehung von Stickoxydul, welche in directer Beziehung zum Salpetersäureaufwand steht, bei der Verschmelzung quarziger Beschickungen unter Zuschlag von Flussspath wird zweifellos Fluorsilicium gebildet und bei den Processen der trocknen Destillation, z. B. bei der Leuchtgasbereitung und der Verkokung, können Nebenproducte auftreten, deren Nachweis nothwendig ist, sei's behufs ihrer Beseitigung, oder zum Zweck ihrer Gewinnung. So ist die Befreiung des Leuchtgases von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bekanntermaassen unerlässlich und an die Gewinnung des Ammoniaks aus den Gasen der Koksöfen wird man vielleicht erst dann ernstlich denken, wenn man sich daran gewöhnt hat, dasselbe darin aufzusuchen. Vielleicht ist überhaupt die Gasanalyse dazu berufen, der unsrem Zeitalter hohnsprechenden Verschwendung ein Ziel zu setzen, welche man, trotz wiederholter sachgemässer Vorschläge, noch immer an vielen Orten mit den gasförmigen Producten der Verkokung treibt.

Unsere jetzige Methode der qualitativen Analyse ist nun durchaus nicht ausreichend, wenn es sich darum handelt, die Beschaffenheit von Gasgemischen, wie namentlich die Industrie sie liefert, rasch und hinlänglich genau festzustellen. Andererseits ist es aber auch nicht leicht, einen Gang vorzuzeichnen, der dieser Anforderung in jeder Weise entspricht, und wenn im Nachfolgenden

der Versuch, diess zu thun, gemacht wird, so soll es eben nur ein Versuch sein, der nachsichtiger Beurtheilung bedarf. Es handelt sich zunächst um einen Anfang, um die Aufstellung eines Gerüstes, welches, so roh und unvollkommen es auch sein mag, doch im Laufe der Zeit durch das Zusammengreifen aller Betheiligten ausgebaut zu werden vermag. Sollte es auf solche Weise gelingen, die unbedingt erforderliche Grundlage zu geben, so wird sich auch das ursprünglich angestrebte Ziel, die Auffindung einer zweckmässigen Methode zur quantitativen Untersuchung der Industriegase, erreichen lassen.

Erster Abschnitt.

Operationen, Apparate und Geräthschaften.

I. Die Wegnahme der Gasproben.

In den seltensten Fällen wird sich die qualitative Untersuchung eines Gases gleich am Orte seiner Entstehung ausführen lassen und wenn dies möglich, so wird sie sich nur auf einzelne Bestandtheile erstrecken können. In der Regel ist es nöthig, ein hinlängliches Volumen des zu prüfenden Gases in's Laboratorium zu transportiren, um es dort in Ruhe und unter geordneten Verhältnissen zu untersuchen.

a) Das Absaugen der Gasproben.

Die Wegnahme der Gasproben erfolgt in allen Fällen durch Absaugen des Gases mit Hülfe eines Aspirators. Zu dem Ende führt man durch eine geeignete Oeffnung ein Rohr in den Raum ein, welcher das zu prüfende Gas enthält, z. B. in den Ofen, den Canal, den Schornstein, das Abzugsrohr eines Condensationsthurms u. dgl. Dieses Rohr ist an beiden Seiten offen und das nach Aussen gekehrte Ende wird durch einen Kautschukschlauch mit der Auffangvorrichtung und dem Aspirator in Verbindung gebracht.

Es ist auch von Scheurer-Kestner [1]) und M. L. Gruner [2]) vorgeschlagen worden, eine dem Durchmesser des betreffenden Raumes, z. B. eines Rauchcanals, entsprechende Rohrlänge anzuwenden, das Rohr selbst aber am Ende zu schliessen und dafür mit einem Längsschlitz zu versehen, wodurch man der Gasmasse eine richtige Durchschnittsprobe zu entnehmen vermöchte. Aber Ad. F. Weinhold [3]) macht wohl mit Recht darauf aufmerksam,

[1]) Dingl. pol. Journ. 1870. 198 26.
[2]) Analyt. Studien über den Hohofen 22.
[3]) Dingl. pol. Journ 1876. 219. 19.

Fig. 1.

dass die Anwendung eines solchen Schlitzrohrs (Fig. 1) in den meisten Fällen nicht nöthig ist. Denn die geringen Verschiedenheiten der Temperatur in verschiedenen Theilen eines Rauchcanalquerschnittes lassen vermuthen, dass die entweichenden Gase ziemlich gut gemengt sind. Wären die Gase an verschiedenen Punkten des Canalquerschnittes von sehr verschiedener Zusammensetzung, so würde auch das mit dem Schlitzrohre aufgefangene Gemenge keinen vollkommenen Durchschnitt darstellen, weil von dem in der Nähe der Canalwände langsamer strömenden Gase ebensoviel aufgefangen wird, als von dem in der Mitte des Canals rasch strömenden. Ueberdiess erfordert das Auffangen mit dem Schlitzrohre, wenn es seinem Zweck, von verschiedenen Punkten des Canalquerschnittes gleiche Gasmengen zu entnehmen, entsprechen soll; die Anwendung eines sehr grossen Aspirators, damit man andauernd einen starken Gasstrom aufsaugen kann; nur bei starkem Strome und weitem Rohre mit engem Schlitze ist es möglich, den Unterdruck in den verschiedenen Stellen des Auffangrohres nahezu gleich zu erhalten.

Es muss noch hinzugefügt werden, dass in dem feinen Spalt eines geschlitzten Rohres sich sehr leicht mitgeführter Russ oder Flugstaub festsetzt und eine partielle oder gänzliche Verstopfung desselben herbeiführt, wodurch sein Vortheil illusorisch wird.

Genügt demgemäss in den meisten Fällen die Anwendung eines einfachen, beiderseitig offenen Rohrs, so wird doch das Material, aus welchem man dasselbe fertigt, sowie die Art seiner Einsetzung je nach Umständen verschieden sein müssen. Es kommt dabei Alles auf die chemische Beschaffenheit und die Temperatur des abzusaugenden Gases an.

Wenn es irgend möglich ist, wird man sich gläserner Saugrohre bedienen, schon deshalb, weil sich solche leicht herrichten, einsetzen und reinigen lassen und weil sie ferner keinen Angriff

erleiden, sowie umgekehrt die Beschaffenheit des Gasgemisches nicht verändern. Ihre Anwendung wird einzig durch die Temperatur beschränkt, welche dunkle Glühhitze nicht überschreiten darf, wobei schon vorausgesetzt werden muss, dass die Röhren aus strengflüssigem Kaliglase gefertigt wurden.

Fig. 2

Gestattet es die Temperatur, so setzt man das Glasrohr einfach mit Hülfe eines dichten Korkes ein. Handelt es sich z. B. darum, die in ein Bleikammersystem eintretenden Gase abzusaugen, so bohrt man das Rohr an geeigneter Stelle an. Die Stärke des Bleiblechs ist völlig hinreichend, den Kork sammt dem Glasrohr zu tragen. (Fig. 2.) Nur in solchen Fällen, wo die Wegnahme von Gasproben eine häufig wiederkehrende ist, oder wo das gläserne Saugrohr behufs seiner Reinigung oft herausgenommen werden muss, löthet man zu besserer Haltbarkeit eine Verstärkung oder einen kropfartigen Ansatz auf die angebohrte Stelle des Bleiblechs auf.

Das einfache Einbohren eines Loches genügt auch in den meisten Fällen, wenn man in dem Mauerwerke eines Schornsteins oder Gascanals eine Oeffnung zur Aufnahme des mit Kork versehenen Glasrohr's schaffen will. Besser aber und namentlich bei häufig zu wiederholender Wegnahme von Gasproben empfehlens-

werth ist es, wenn man in die aufgebohrte Oeffnung eine gekröpftes Porzellanrohr einschiebt, dieses mit Thonlutum dicht verkittet und dann erst das Glasrohr anfügt, indem man dessen Kork dicht in den Kropf eindreht. (Fig. 3.)

Fig. 3.

Beabsichtigt man ferner, einem Raume eine Gasprobe zu entnehmen, welcher sich in so hoher Temperatur befindet, dass das Glasrohr zum Schmelzen kommen würde, so muss man sich auf die alleinige Anwendung eines Porzellanrohrs beschränken. Man wählt dieses ziemlich lang, so dass es ca. 20 cm. über die Aussenseite des Mauerwerks hinausragt, und füllt den hervorstehenden Rohrtheil mit einer 10 bis 15 cm. langen Schicht von Scheiben aus nicht zu engmaschigem Drahtgewebe, wodurch zumeist eine hinlängliche Abkühlung des beim Ansaugen durchpassirenden Gases erreicht wird. Hat man es mit sehr rauchigen, russenden Gasen zu thun, oder führen diese Flugstaub mit sich, so ist es

unerlässlich, das Gas zu filtriren und es geschieht diess einfach dadurch, dass man vor die abkühlende Drahtnetzschicht einen lockren Propfen aus Glaswolle einschiebt. (Fig. 4.) Die Glaswolle kann wiederholt benutzt werden, wenn man sie zeitweilig mit dünner Sodalösung wäscht, gehörig in Wasser ausspült und trocknet. Auch Haarschlacke oder weicher, langfasriger Asbest eignen sich zum Filtriren der Gase.

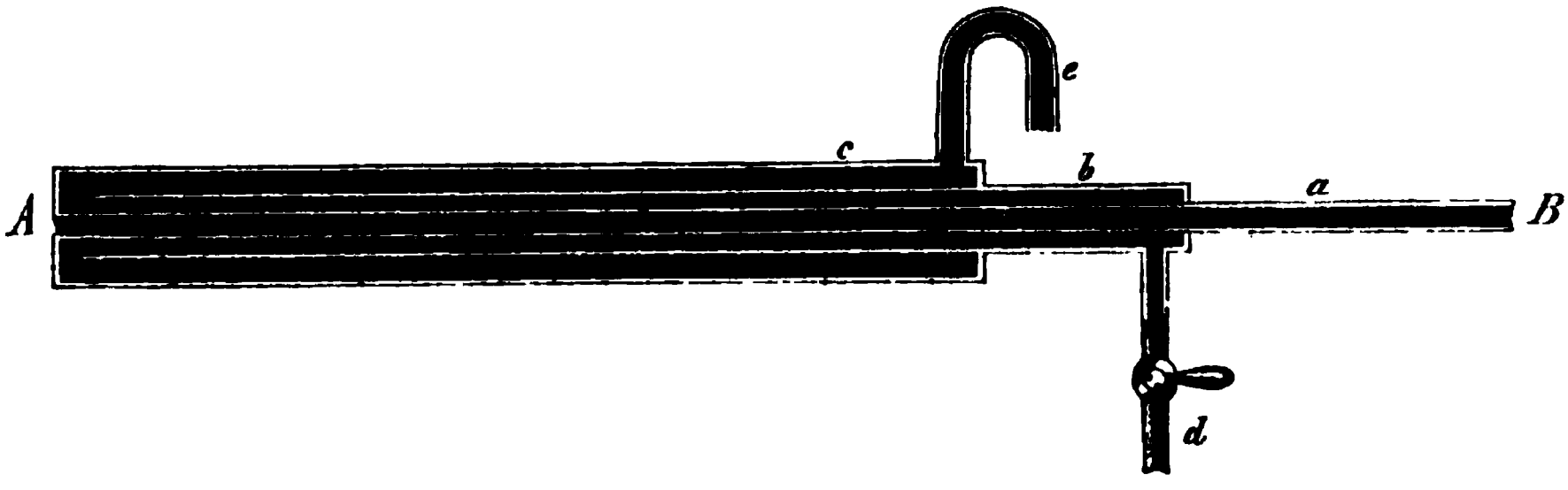
Fig. 4.

Führt dagegen ein Gas theerige oder überhaupt leicht zur Flüssigkeit verdichtbare Bestandtheile mit sich, so leitet man es vor dem Auffangen durch eine oder mehrere leere Vorlagen und zuletzt durch ein mit lockerer Baumwolle gefülltes Glasrohr.

Die Porzellanrohre haben die Unannehmlichkeit, dass sie, wenn man sie nicht sehr allmählig anwärmt, leicht springen. Unglasirte Thonrohre dagegen vertragen zwar raschen Temperaturwechsel, ohne zu Bruch zu gehen, aber sie sind nicht gasdicht und deshalb unbrauchbar. Vollkommen haltbar und dabei gasdicht sind metallne Saugrohre; trotzdem kann man sie nicht in allen Fällen ohne Weiteres in Anwendung bringen. Denn abgesehen von ihrem grossen Wärmeleitungsvermögen, welches sich bei Anbringung von Korken oft sehr unliebsam bemerkbar macht, sind metallne Rohre in hohen Temperaturgraden der Schmelzung und Verbrennung unterworfen, vermögen überhaupt bei eigner Zerstörung auf viele Gase chemisch einzuwirken und dadurch deren Zusammensetzung zu verändern. Diesen Uebelständen lässt sich jedoch begegnen, wenn man das Saugrohr mit geeigneter Kühlvorrichtung ver-

sicht, derart, dass sich die Abkühlung auf die ganze Rohrlänge erstreckt. Man verwendet ein System von drei verschieden weiten Röhren aus Messing- oder Kupferblech von 1 bis 2 mm. Stärke,

Fig. 5.



die in geeigneter Weise combinirt sind. (Fig. 5.) Das innerste Rohr *a* ist 5 mm. weit und bildet das eigentliche Saugrohr; um dieses legt sich ein zweites 12 mm. weites Rohr *b*, welches am Ende *B* dicht damit verlöthet ist, während das nach *A* hin gelegene Ende offen bleibt. Dieses Rohr hat einen seitlichen mit Hahn versehenen Rohransatz *d*, welcher bestimmt ist, das Kühlwasser zuzuführen. Den äusseren Mantel bildet das 20 mm. weite Rohr *c*, welches am Ende *A* mit der Röhre *a*, an dem nach *B* hin gelegenen Ende dagegen mit dem Rohr *b* verlöthet ist. Auch *c* hat einen Röhrenansatz *e*, welcher bestimmt ist, das Kühlwasser, nachdem es sich auf seinem Wege durch die Röhren *b* und *c* erwärmt hat, wieder abzuführen. Die Abkühlung wird ausserordentlich beschleunigt, wenn man die Röhre *a* mit grobmaschigem, messingenem Drahtgewebe oder einer Kupferspirale füllt, was jedoch in der Regel nicht nöthig ist.

Die Länge des Rohrs kann man verschieden wählen, in den meisten Fällen werden $0{,}6$ bis $0{,}7$ m. genügen. [1]) Will man mit dieser Röhrencombination ein Gasgemisch aus einem sehr heissen Ofenraum, z. B. einem Schachtofen, einer Bessemerbirne, absaugen, so bohrt man zunächst die Ofenwand an einer geeigneten Stelle an, so dass eine ca. 3 cm. weite Oeffnung entsteht. Darauf bringt man den Rohransatz *d* durch einen Kautschukschlauch mit der Wasserleitung in Verbindung, öffnet sodann den Hahn und schiebt, sobald bei *e* Wasser auszufliessen beginnt, das Rohr durch die gemachte Oeffnung in den Ofenraum ein. Die Fuge verstreicht man mit einem Lutum von Chamotte und Thon. Es wird sodann die Röhre *a* mit dem Aspirator in Verbindung gesetzt, worauf das

[1]) Derartige Röhren können bezogen werden aus der Metalldreherei von C. Baumann in Freiberg.

Absaugen des Gases erfolgt, welches letztere nun innerhalb der Röhre zur vollkommnen Abkühlung gelangt. Natürlich hat man für stetigen und reichlichen Wasserzufluss Sorge zu tragen, damit die von dem metallnen Rohre aufgenommene Wärme ununterbrochen abgeführt wird und dieses nicht schädigen kann. Mit Hülfe dieser Vorrichtung ist es leicht, den heissesten Zonen eines Ofens Gasproben zu entnehmen.

b) Die Aspiratoren.

Die beste und practischste Construction des zum Absaugen von Gasen erforderlichen Aspirators ist die von F. Reich [1]) angegebene, aus Fig. 6 ersichtliche. Das Gefäss *A* ist aus lackirtem Zinkblech gefertigt und wird durch den Tubulus *a* mit Wasser gefüllt, worauf man einen Kautschukpfropfen luftdicht aufsetzt. Oeffnet man den Hahn *b*, so fliesst das Wasser aus der 1,5 mm. weiten Rohröffnung aus und in gleichem Maasse wird die Luft durch *c* angesaugt. Solcher Aspiratoren bedarf man zwei und zwar wählt man den einen zu 1 l., den andern zu 5 l. Inhalt. Man hängt dieselben mit ihrer conischen Verjüngung entweder in ein besonderes Holzstativ, oder in einen kreisrunden Ausschnitt im Experimentirtisch.

Fig. 6.

Wo fliessendes Wasser zu Gebote steht, bedient man sich zweckmässig einer nach Art der Bunsen'schen Wasserluftpumpe construirten Saugvorrichtung, Fig. 7. Das kleine, gläserne Gefäss wird an irgend einer Stelle befestigt, wo es mit der Wasserleitung in Verbindung gebracht werden kann. Man lässt das Wasser in schwachem Strome durch den Rohransatz *a* einfliessen, während man den Rohransatz *b* durch einen hinreichend langen Kautschukschlauch mit dem Sammelgefäss verbindet und dieses wieder mit dem Raum in Communication

[1]) Die bisherigen Versuche zu Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauchs bei den fiscalischen Hüttenwerken zu Freiberg (Freiberg 1858) 26.

setzt, welchem die Gasprobe entnommen werden soll. Ueber den untren Röhrenansatz *c* schiebt man ebenfalls ein Stück Kautschukschlauch von etwa 1 m. Länge und lässt dieses in ein kurzes, aufwärtsgebogenes Glasrohr *d* ausmünden, welches den Wasserverschluss bildet. Sobald man jetzt den Wasserhahn etwas öffnet, fliesst das Wasser durch *a* ein und durch *d* aus; in seinem Falle saugt es durch *b* Gas an und der Absorptions-Apparat kommt in Wirksamkeit. Man kann eine solche Einrichtung stunden- und tagelang sich selbst überlassen, wenn der Wasserhahn einmal richtig gestellt ist, was man leicht dadurch bemessen kann, dass man zwischen Sammelgefäss und Saugvorrichtung eine kleine mit Wasser halbgefüllte Waschflasche einschaltet. Dieser Apparat ist deshalb namentlich in solchen Fällen mit Vortheil anwendbar, wo es sich darum handelt, sehr geringe Mengen eines Gasbestandtheils gleich an Ort und Stelle nachzuweisen und grosse Gasvolumina durch eine Flüssigkeit zu führen, die ihn zu absorbiren, oder durch Eintritt einer Reaction zur Wahrnehmung zu bringen vermag.

Fig. 7.

In Ermangelung eines derartigen aus Glas geblasenen Gefässes kann man dasselbe auch aus Zinkblech herstellen lassen oder aus einigen Stücken Glasrohr von verschiedener Weite selbst anfertigen, wie dies aus Figur 8 ohne weitere Erläuterung von selbst anschaulich wird.

Es sei ferner noch einer Einrichtung gedacht, welche versuchsweise in Anwendung gebracht wurde und die gleichzeitig als Saug-, Transport- und Aufbewahrungsgefäss dienen sollte. Es war dies eine Saugpumpe aus Glas von ca. 3 l. Inhalt. Ein vollkommen

cylindrisches Glasgefäss war an beiden Enden mit in der Mitte durchbohrten Glasplatten verschlossen, die dicht aufgeschliffen waren und durch Kitt und übergreifende Messingkappen festgehalten wurden. In diesem Cylinder liess sich ein Kolben bewegen, der aus starken Spiegelglasplatten gebildet und in der Mitte mit einem Kautschukring versehen war. (Fig. 9.) Die Zugstange führte durch die Durchbohrung der den hinteren Verschluss des Cylinders bildenden Glasplatte; in die Durchbohrung der vorderen dagegen war ein gläserner Hahn dicht eingesetzt und durch diesen vermochte man durch einfaches Ausziehen des Kolbens das zu untersuchende Gas anzusaugen. Durch mehrmaliges Hin- und Herbewegen des Kolbens entfernte man die in der Rohrleitung stehende Luft, saugte dann den Cylinder mit Gas gänzlich voll, schloss den Hahn ab und konnte nun die Gasprobe in's Laboratorium transportiren. Um die Gasprobe behufs ihrer Untersuchung wieder zu entleeren, hätte man die Kolbenstange mit Zahnung und Triebrad versehen, die allmählige Rückwärtsbewegung aber mit Hülfe eines einfachen Mechanismus bewerkstelligen müssen; man sah jedoch von dieser Einrichtung, wie überhaupt vom Gebrauche des Apparates ab, weil letzterer zu zerbrechlich war und sich nach längerem Stehen das Festkleben der Kautschukliederung am Glase in der lästigsten Weise bemerkbar machte. Auch metallne Pumpen von gleicher Construction wollten sich nicht als zweckmässig erweisen, umsomehr als sie von manchen Gasen angegriffen worden wären und überdies ihr grosses Gewicht die Handhabung erschwerte.

Fig. 8.

Fig. 9.

Handelt es sich darum, ein Gas nicht nur abzusaugen, sondern es gleichzeitig in ein Aufbewahrungsgefäss, z. B. einen leeren

Kautschukballon zu drücken, so kann man sich der einfachen aber recht guten Ventilpumpen aus Kautschuk bedienen, wie sie die Firma Martin Wallach in Cassel zu billigen Preisen liefert.

c) Die Aufbewahrungs- und Absorptionsgefässe.

Die Ausführung einer sich auf alle Bestandtheile erstreckenden Untersuchung eines Gasgemenges macht es nöthig, ein hinlängliches Volumen des letzteren an Ort und Stelle wegzunehmen und dasselbe sodann ins Laboratorium zu transportiren. Je nach der Beschaffenheit und Mannichfaltigkeit der Gasbestandtheile muss die Art der Auffangung und Absperrung des Gases eine verschiedene sein, wie denn auch in dem einen Falle ein kleineres im anderen ein grösseres Gasquantum zur Ausführung der Analyse erforderlich ist.

Da man bei der Untersuchung von Industriegasen mit dem Material nicht zu geizen braucht, sondern dieses jederzeit in reichlicher Menge zu Gebote steht, so ist es unter allen Umständen empfehlenswerth, eine starke Gasprobe wegzunehmen. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass drei bis vier Liter Gas zur Ausführung einer qualitativen Untersuchung reichlich genügen, trotzdem wird man gut thun, der Gasprobe das Doppelte, ja dreifache Volumen zu geben, da es ja vorkommen kann, dass eine Untersuchung missglückt, oder dass es einen Gasbestandtheil nachzuweisen gilt, der in ganz untergeordneter Menge auftritt.

Hinsichtlich der Handhabung kann es kaum ein bequemeres Aufbewahrungs- und Transportgefäss für jene immerhin umfänglichen Gasproben geben, als einen Ballon aus Kautschuk mit dichtem Hahnverschluss. [1]) Mit Hülfe einer kleinen, ebenfalls aus Kautschuk gefertigten Saug- und Druckpumpe, die einestheils mit dem leeren Ballon, anderntheils mit dem das zu untersuchende Gas enthaltenden Raum in Communication gesetzt wird, vermag man jenen zu füllen. Vor der eigentlichen Füllung bläst man wiederholt kleine Gasmengen in den Ballon ein und entfernt sie durch Zusammendrücken derselben wieder, um den kleinen Rückhalt an Luft, welcher sich in dem zusammengefalteten Ballon befindet, zu beseitigen. Nach beendeter Füllung braucht man nur den Hahn abzuschliessen, um die Gasprobe sammt ihrer leichten

[1]) Die Kautschukwaarenfabrik von Martin Wallach in Cassel liefert derartige Ballons mit Einlage von 15 bis 60 cm. Durchmesser und zum Preise von 7 M. 20 Pf. bis 54 M. Sie fertigt dieselben auch ohne Einlage zu 15 bis 50 cm. Durchmesser bei einem Preise von 7 bis 27 M.

Emballage bequem und ungefährdet in's Laboratorium transportiren zu können. Die Entleerung erfolgt einfach durch hinlängliche Belastung des Ballons bei entsprechend geöffnetem Hahn. Neben seiner leichten Transportirbarkeit bietet der Kautschukballon die Annehmlichkeit, dass er völlig dicht hält und man bei seiner Anwendung keiner Sperrflüssigkeit bedarf, was in manchen Fällen sehr wichtig ist. Einige Gase, insbesondere Chlor, wirken verändernd auf das Kautschuk ein, benehmen ihm die Elasticität und machen es spröde, brüchig und undicht. Bei ihrem Vorhandensein ist deshalb die Anwendung eines derartigen Ballons zu vermeiden.

Ein in den meisten Fällen brauchbares Aufsammlungsgefäss für Gase bildet ferner der gewöhnliche Glasgasometer, Fig. 10, mit Hähnen und Fassung aus Messing. Die Füllung desselben kann mit oder ohne Anwendung von Sperrwasser erfolgen. Im ersten Falle füllt man den Gasometer vollständig mit Wasser an, verbindet hierauf den Hahn *a* mit dem Raume, welchem man das Gas entnehmen will, selbstverständlich nachdem man die im Kautschukschlauche stehende Luft mit dem Munde oder einem kleinen Injector ausgesaugt hat, und lässt hierauf den Gasometer selbst als Aspirator wirken, indem man den Quetschhahn *b* öffnet. Das Wasser fliesst aus und das angesaugte Gas tritt an seine Stelle. Diese Art des Füllens ist aber nur dann zulässig, wenn man es mit Gasen zu thun hat, die nicht oder nur wenig in Wasser löslich sind; sobald leicht absorbirbare Gasbestandttheile vorhanden sind, wie z. B. Ammoniak oder Chlorwasserstoff, oder aber, wenn das Gas beim Zusammentreffen mit

Fig. 10.

Wasser eine Zersetzung erleiden könnte, wie z. B. Fluorsilicium, muss man die Anwendung von Sperrwasser vermeiden. Man setzt in solchem Falle den leeren, trocknen Gasometer durch den Quetschhahn *b* mit der Wasserluftpumpe in Verbindung und saugt, nachdem man den Hahn *a* geöffnet, so lange von dem Gase hindurch, bis man sicher ist, dass dieses alle im Gasometer befindliche Luft verdrängt hat. Will man bei der späteren Untersuchung den Gasometer wieder entleeren, so beginnt man die Verdrängung mit Baumöl und setzt sie erst dann mit Wasser fort, wenn das Fallrohr des Gasometers mit seiner untren Mündung in die Oelschicht eintaucht.

Uebrigens kann man sich ein ganz geeignetes Sammelgefäss mit wenig Kosten selbst herstellen, wenn man hierzu eine mehrfach tubulirte Flasche (Fig. 11) benutzt und ein aus Zinkblech gefertigtes lackirtes Trichterrohr anwendet, welches mit Hülfe eines Korkes eingesetzt und mit Kitt und übergreifender Blechkappe eingedichtet wird. Soweit das Rohr mit der Flüssigkeit in dauernde Berührung kommt, lässt man es aus Glas bestehen.

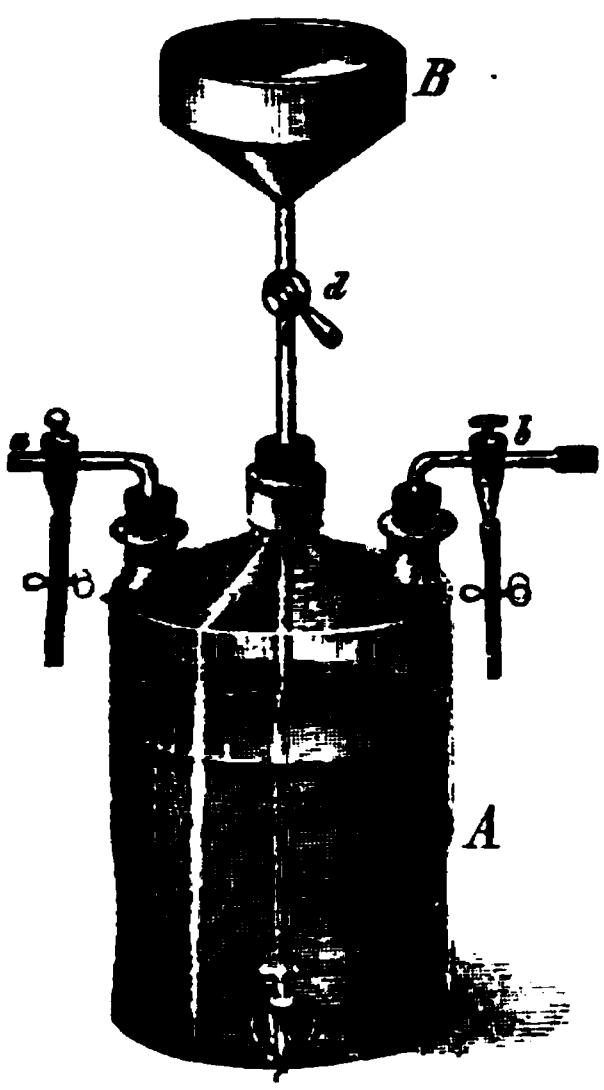
Fig. 11.

Für nichtabsorbirbare Gase, wie sie nach Rückhaltung und Beseitigung der absorbirbaren übrig bleiben, bedarf man eines Sammelgefässes ohne schädlichen Raum, welches deren Absperrung möglich macht, ohne dass eine Verunreinigung durch atmosphärische Luft einzutreten vermag.

Ein solches Gefäss, welches gleich als Aspirator zu benutzen ist, kann man sich selbst aus einer mehrfach tubulirten Glasflasche von etwa 2 l. Inhalt herstellen und es so einrichten, dass es abwechselnd als Aspirator und als Gasometer zu wirken vermag. Als Sperrflüssigkeit dient ausgekochtes Wasser. Es ist nicht nöthig, dieses mit einer Oelschicht zu bedecken, denn wenn man auch durch solche Bedeckung die jederzeit in gewissem Grade vorhandene absorbirende Wirkung des Wassers mindert, so geschieht diess doch auf Kosten der Sauberkeit und Bequemlichkeit, wie denn das Arbeiten mit fetten, schlüpfrigen Flüssigkeiten überhaupt nicht angenehm ist.

In den mittleren Tubulus der ca. 22 cm. hohen und 11 cm. weiten Flasche *A* (Fig. 12) ist mittelst geeigneter Verkittung oder Verschraubung das trichterförmige Gefäss *B* eingesetzt, welches

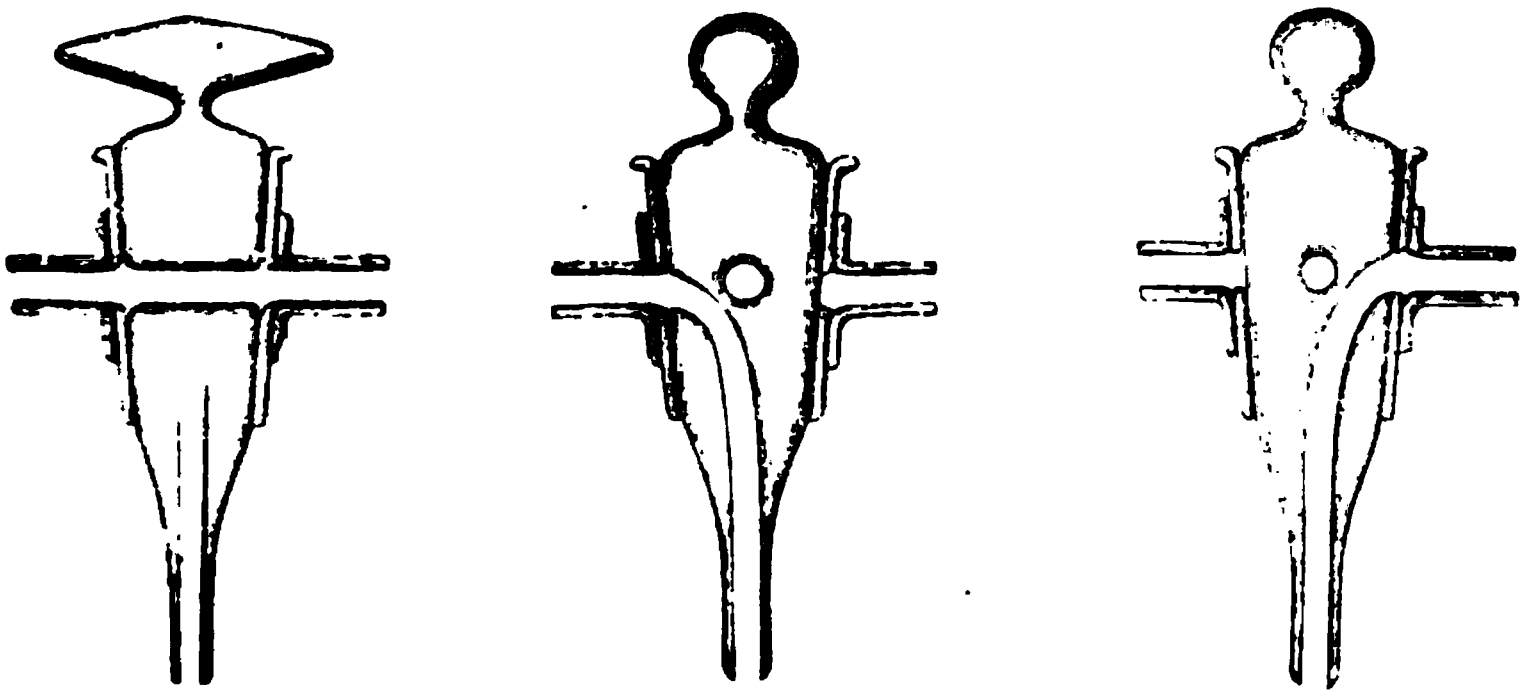
Fig. 12.



aus Zinkblech oder auch aus Glas gefertigt wird und dessen etwa 40 cm. lange und 1 cm. weite, mit dem Hahn *d* versehene Fallröhre bis fast auf den Boden von *A* reicht.

Der am Boden angebrachte Tubulus *c* ist mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, der einen Hahn aus Glas oder Hartgummi trägt, doch genügt auch Quetschhahnverschluss. Auch eine jede der beiden seitlich angebrachten Tubulaturen, *a* und *b*, ist mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, der gleichzeitig dazu bestimmt ist, eine knieförmig gebogene Glasröhre festzuhalten, an welche ein gläserner Hahn [1]) mit doppelter Bohrung und röhrenartig verlängertem Schlüssel angeschmolzen ist, über welch' letzteren ein Kautschukschlauch geschoben wird, den man durch einen Quetschhahn abzuschliessen vermag. Die Hauptstellungen dieses Hahns sind aus Fig. 13, 14 und 15 ersichtlich und es bedarf

Fig. 13. *Fig. 14.* *Fig. 15.*



keiner besonderen Erläuterung, um sich klar zu machen, dass mit Hülfe dieses Dreiwegehahns alle denkbaren Communicationen

[1]) Derartige Röhren mit Dreiwegehahn aus Glas sind vom Mechaniker Franz Hugershoff in Leipzig, Schillerstrasse 3, zu beziehen.

der hier in's Spiel kommenden tropfbaren und elastischen Flüssigkeiten, einschliesslich der atmosphärischen Luft, herbeigeführt werden können.

Es gelingt mittelst dieses Hahn's leicht, das Gefäss *A* vollständig, bis an die Hahnschlüssel, mit Wasser zu füllen, indem man den Ueberschuss desselben durch die Längsbohrung der Hähne in ein untergestelltes Gefäss ausfliessen lässt und hierauf die angesetzten Kautschukschläuche mittelst Quetschhahn abschliesst. Ebenso kann man durch denselben alle in den übrigen Apparatentheilen, z. B. in den Absorptionsgefässen und Rohrleitungen befindliche Luft entfernen, so dass schliesslich eine Drehung das Hahnschlüssels um 90° genügt, um das gasförmige Untersuchungsobject in die Sammelflasche einzufüllen, ohne dass eine Verunreinigung desselben mit atmosphärischer Luft möglich wäre.

Als Absorptionsgefässe für absorbirbare Gasarten dienen zumeist Kaliapparate und zwar hat sich in diesem Falle die Mitscherlich'sche Construction als die geeignetste erwiesen, da diese ein bequemes Füllen, Entleeren und Reinigen gestattet. Man hängt diese Apparate, und zwar jeden einzeln, an Hakenstativen auf (Fig. 16) und füllt sie nahezu, aber nicht ganz zur Hälfte mit Absorptionsflüssigkeit.

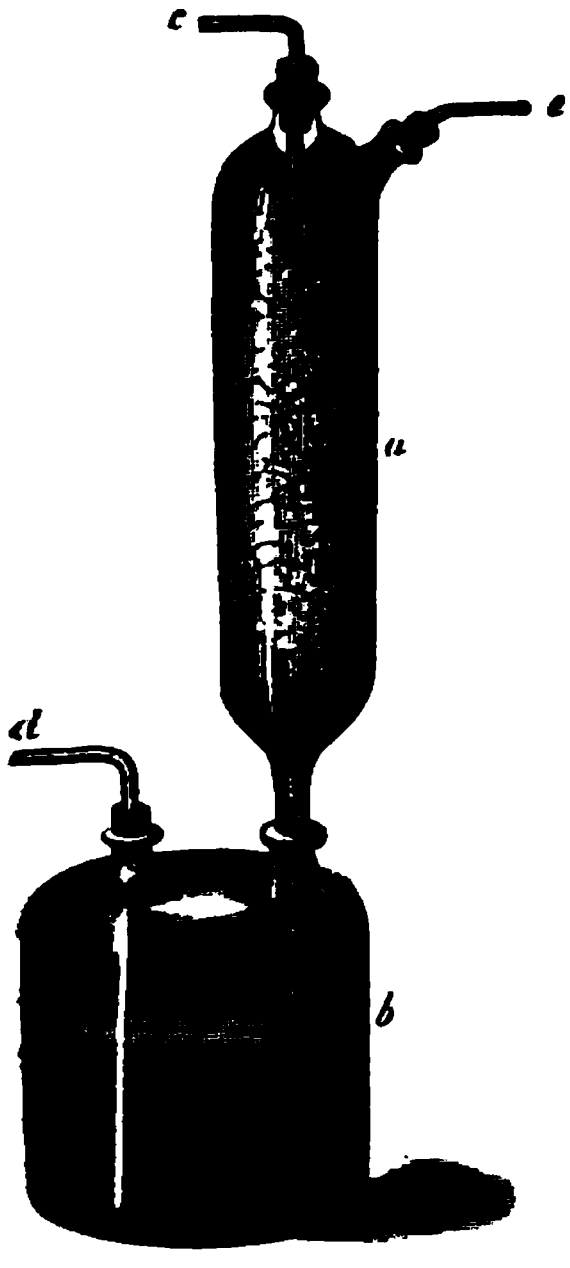
Fig. 16.

Manche Gase werden entweder langsam absorbirt, oder durch andre aus ihrer Lösung wieder verdrängt, gewissermaassen mit fortgerissen, wenn der Gasstrom die Flüssigkeit passirt. Dies ist z. B. beim Kohlenoxydgas der Fall, welches in reinem Zustande bekanntlich sehr leicht von einer Kupferchlorürlösung aufgenommen wird, während sich die Absorption schwieriger gestaltet, wenn gleichzeitig andre Gasarten vorhanden sind, die verdünnend wirken. Die Neigung des Kohlenoxyds, sich mit dem Kupferchlorür chemisch zu verbinden, ist eben eine sehr geringe und aus diesem Grunde wird es auch von

der Lösung des letzteren so lose zurückgehalten, dass beim nachherigen Einleiten irgend eines Gases in die Flüssigkeit ein Theil des aufgenommenen Kohlenoxyds wieder mit fortgerissen wird. Es gelingt deshalb auch nicht, einem Gasgemisch seinen Kohlenoxydgehalt vollständig zu entziehen, indem man es durch Kupferchlorürlösung leitet, auch dann nicht, oder doch schwierig, wenn man die Berührung des Gases mit der Flüssigkeit wiederholt herbeiführt. Selbst bei Anwendung von fünf oder sechs mit der erwähnten Absorptionsflüssigkeit gefüllten Kaliapparaten kann es vorkommen, dass eine geringe Menge Kohlenoxyd der Absorption entgeht und zwar tritt diess um so leichter ein, je geringer der Procentgehalt des Gasgemisches an Kohlenoxyd, je verdünnter also letzteres ist.

Man kann in solchem Falle aber vollkommene Absorption erreichen, wenn man das Gas nicht allein in die Flüssigkeit selbst einführt, sondern es ausserdem eine poröse Schicht passiren lässt, die man mit dem Absorptionsmittel getränkt hat. Als Material für die Herstellung derselben eignet sich am besten ein leichter, lockerer Bimsstein und dem Absorptionsgefäss selbst giebt man die aus Fig. 17 ersichtliche Gestalt. Der Cylinder *a* endet oben in zwei Tubulaturen, unten in ein Rohr, welches letztere luftdicht in den Hals einer kleinen Woulf'schen Flasche, *b*, eingeschliffen ist. Letztere ist bestimmt, die Absorptionsflüssigkeit aufzunehmen, während jener mit Bimssteinstücken gefüllt wird. Durch Einblasen von Luft in die Flasche durch *d* bringt man die Flüssigkeit zum Aufsteigen, wobei sich der Bimsstein mit derselben vollsaugt. Oeffnet man hierauf *d* wieder, so fliesst der Flüssigkeitsüberschuss nach *b* zurück und das Gefäss ist zur Absorption vorbereitet. Man lässt das Gasgemenge durch das Rohr *c* eintreten, welches in die Verjüngung von *a* hinein und bis unter den Flüssigkeitsspiegel reicht; indem das Gas in Blasen in der Kupferchlorürlösung aufsteigt, wird ihm der grösste Theil seines

Fig. 17.



Kohlenoxydgehaltes entzogen, der Rest aber wird von der durchfeuchteten Bimssteinschicht zurückgehalten, welche es durchziehen muss, bevor es bei *e* zum Austritt gelangt, und welche eine sehr grosse Berührungsfläche darbietet.[1])

Ausserdem bedarf man mehrerer kleiner **Waschflaschen**, denen man am besten die Gestalt hoher Cylinder mit Hals giebt, wie solche jetzt allenthalben als Präparatengläser zu haben sind. Ein Fassungsraum von 50 bis 100 cc. genügt vollständig, grössere Gefässe sind sogar aus später zu erörternden Gründen unzweckmässig. Diese Waschflaschen sind mit weichen, gut schliessenden

Fig. 19.

Fig. 18.

Kautschukpfropfen versehen, durch welche entweder nur zwei Durchbohrungen führen, um die beiden Schenkelröhren aufzunehmen (Fig. 18), oder auch noch eine dritte, in welche dann ein Trichterrohr zum Eingiessen der Reactionsflüssigkeit eingesetzt wird. (Fig 19.) Letztere Einrichtung ist in allen den Fällen nöthig, wo die Hervorrufung der Reaction nicht eher stattfinden darf, als bis alle im Gefässe enthaltene Luft durch das zugeleitete Gas verdrangt worden ist.

[1]) Derartige Absorptionsgefässe sind zu beziehen aus der Glasfabrik von F. F. Greiner in Stützerbach bei Ilmenau in Thüringen.

Manche Gase, insbesondere die brennbaren, lassen sich nicht auf dem Wege der directen Absorption nachweisen, geben aber leicht erkennbare Producte, wenn man sie der Verbrennung unterwirft. Die Verbrennung erfolgt nach Art der Elementaranalyse innerhalb eines 50 bis 60 cm. langen Rohrs aus strengflüssigem Glase, welches seiner ganzen Länge nach mit körnigem Kupferoxyd gefüllt ist. Dieses Verbrennungsrohr wird mit einer Mischung von Chamotte und Thon beschlagen, die man im fein gepulverten Zustande mit Wasser zum Brei angerührt hatte, zwei übereinandergreifende Rinnen aus dünnen Messingblech von unten und oben angedrückt, diese mit Messingdraht umwunden und hierauf ebenfalls mit Thonbrei überstrichen. So vorgerichtet und vorsichtig getrocknet, hält das Rohr eine grosse Anzahl von Gasverbrennungen aus. Man legt es in einen Verbrennungsofen von entsprechender Länge und zwar genügt ein solcher mit 12 bis 15 Brennern vollständig. Selbstverständlich darf die Erhitzung des Rohr's nicht eher vorgenommen werden, als bis alle Luft daraus verdrängt ist, weil sonst Verpuffung eintreten könnte. Um sich vor einem möglichen Rückschlagen zu sichern, kann man vor das Verbrennungsrohr ein mit Drahtnetzscheiben dicht gefülltes Schutzröhrchen einschalten. Dieses zuerst von Fresenius [1]) empfohlene Sicherheitsmittel erweist sich als ausgezeichnet und deshalb ist es zweckmässig, sich solche 8 bis 10 cm. lange und 1 cm. weite Röhrchen in mehreren Exemplaren vorräthig zu halten. Nach Beendigung einer jeden Verbrennung leitet man durch das noch glühende Verbrennungsrohr einen Strom von trocknem Sauerstoff, um das Kupferoxyd zu regeneriren.

Ferner bedarf man eines kleinen Metallspiegels, [2]) der beim Einhalten in gewisse Flammen Behauchung zeigt und dadurch die Anwesenheit wasserstoffhaltiger Verbindungen sofort anzeigt. Ein Glasspiegel ist wegen zu geringer Wärmeleitungsfähigkeit nicht geeignet, dagegen erfüllt eine kleine und mit Griff versehene polirte Neusilber- oder Stahlplatte den Zweck in vortrefflicher Weise.

Erfolgt dagegen die Verbrennung eines Gases mittelst Kupferoxyd, so lässt sich eine dabei auftretende Wasserbildung durch einfaches Vorlegen eines geraden Chlorcalciumrohrs in unge-

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie, 1873, XII. 73.

[2]) Zu beziehen aus der Metalldreherei von C. Baumann in Freiberg.

fülltem Zustande sichtbar machen, in welchem der geringste Wasserbeschlag deutlich wahrgenommen werden kann.

Im Uebrigen sind für die Ausführung qualitativer Gasuntersuchungen die meisten derjenigen Utensilien und Geräthschaften erforderlich, deren man sich zu jeder anderen Untersuchung bedient und es wird hinsichtlich derselben genügen, auf das in Fresenius, „Anleitung zur qualitativen Analyse“ 13. Aufl. p. 40 gegebene Verzeichniss hinzuweisen.

Zweiter Abschnitt.
Die Reagentien.

Zur Trennung der verschiedenen Gase auf dem Wege der Absorption, zur Umwandlung andrer in absorbirbare Verbindungen, sowie endlich zur Erkennung dieser und damit zum Nachweis der einzelnen Gasbestandtheile selbst, bedarf man verschiedener Reagentien, hinsichtlich deren Herstellung das im nachfolgenden Abschnitt Mitgetheilte zum Anhalten dienen möge. Soweit sich nicht besondere Vorschriften nöthig machten, ist dabei auf Fresenius, „Anleitung zur qualitativen Analyse“, 14. Auflage, hingewiesen worden, in welchem vortrefflichen Werke man auch Aufschluss über alle diejenigen Reagentien findet; deren Erwähnung für den vorliegenden Zweck nicht unbedingt nöthig erschien, deren man aber doch hier und da bedarf.

Auch die von Fresenius gegebene Eintheilung der Reagentien ist, wenn auch in etwas freier Weise, in Anwendung gekommen und zwar mögen unterschieden werden:

A. Reagentien auf nassem Wege.
   I. Einfache Lösungsmittel.
   II. Säuren und Halogene.
   III. Basen und Metalle.
   IV. Salze.
   V. Reagenspapiere.

B. Reagentien auf trocknem Wege.

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

Wasser.

Das Wasser, welches als Lösungs- und Verdünnungsmittel für die Reagentien und als Sperrflüssigkeit für die zur Unter-

suchung gelangenden Gase dient, muss sorgfältig destillirt und somit frei von allen nichtflüchtigen Stoffen sein. Es darf beim Verdampfen in einem Platingefässe keinen Rückstand hinterlassen und weder durch Schwefelammonium (Schwermetallsalze), noch durch oxalsaures Ammonium (Kalk), salpetersaures Silber (Chloride), Chlorbarium (Sulfate), oder Nessler's Reagens (Ammoniumverbindungen) verändert werden.

Es ist aber ferner nöthig, dass alles für den vorliegenden Zweck verwendete destillirte Wasser frei von Luft, Kohlensäure und andren Gasen sei. Man erreicht diess dadurch, dass man dasselbe in grossen Glaskolben drei bis vier Stunden lang im Sieden erhält, die Kolben sodann mit bereits ausgekochtem Wasser füllt und mit Kautschukpropfen verschliesst, worauf sie dem Erkalten überlassen werden. Zweckmässig ist auch das Erkaltenlassen und Aufbewahren des Wassers unter einer Oelschicht.

II. Säuren und Halogene.

1. Schwefelsäure.

Schwefelsäure hält man in drei Concentrationsgraden vorräthig.

a. Schwefelsäure von 1,831 Sp. G. = 66° B.

(S. Fresenius, Anleit. z. qual. Analyse 48.)

Dient vorzugsweise als Trocknungsmittel für Gase.

b. Schwefelsäure von 1,702 Sp. G. = 60° B.

Beim Verdünnen von 3 Vol. 66grädiger Schwefelsäure mit 1 Vol. Wasser erhält man eine Mischung, welche nach dem Erkalten annähernd die gewünschte Stärke zeigt. Man ermittelt ihr specifisches Gewicht durch das Aräometer und fügt, wenn der Concentrationsgrad nicht ganz getroffen sein sollte, noch wenig Wasser, beziehentlich conc. Schwefelsäure zu, bis das Aräometer nach erneutem Umrühren und Erkaltenlassen genau 60° B. angiebt.

Die 60grädige Schwefelsäure dient zur Absorption von Ammoniak, salpetriger Säure und Untersalpetersäure.

c. Verdünnte Schwefelsäure.

Man fügt zu 5 Thln. Wasser allmählig und unter Umrühren 1 Thl. conc. Schwefelsäure und lässt erkalten.

Ist für Ansäuerungen, Gasenbindungen u. dgl. erforderlich.

2. Salpetersäure.

S. Fresenius, qual. Analyse, 50.

Wird gebraucht zu Ansäuerungen, zum Auflösen von Silber, Antimonsilber etc.

3. Chlorwasserstoffsäure.

S. Fresenius, qual. Analyse, 52.

Dient zu Ansäuerungen, zur Austreibung der Kohlensäure, zur Nachweisung von Ammoniak.

4. Molybdänsäure.

Man löst 30 g. molybdänsaures Ammonium in 200 cc. Wasser und giesst diese Lösung unter stetem Umrühren in 200 cc. Salpetersäure von 1,25 Sp. G. ein. Die sich anfänglich ausscheidende Molybdänsäure löst sich später wieder auf. Man lässt die Flüssigkeit einige Tage an einem 25 bis 30° warmen Orte stehen und zieht dann den klaren Theil mittelst eines Hebers ab.

Diese Lösung dient zur Nachweisung von Phosphorsäure und damit zur Erkennung von Phosphorwasserstoff.

5. Schwefelwasserstoff.

Man bereitet sich ein völlig mit Gas gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, welches man in wohlverschlossenen Glasflaschen aufbewahrt (Fresenius, qual. Analyse, 60). Die Anwendung von Schwefelwasserstoffgas dürfte nur in Ausnahmefällen nothwendig werden.

Schwefelwasserstoff wird zur Ausfällung von Arsen und Antimon behufs Nachweisung von Arsen- und Antimonwasserstoff gebraucht.

6. Jodlösung.

1 G. Thl. Jod nnd 2 G. Thl. Jodkalium übergiesst man in einer Flasche mit wenig Wasser, lässt so lange stehen, bis sich das Jod vollkommen gelöst hat und fügt 1000 Thl. Wasser zu.

Eine Probe der Flüssigkeit, mit Stärkelösung versetzt, giebt tiefblaue Jodstärke und bildet dann ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für schweflige Säure, welche dieselbe sofort entfärbt.

7. Weinsäure.

Die Weinsäure kommt in reinem Zustande im Handel vor. Man hält sie in Krystallen oder besser als Pulver vorräthig und löst bei jedesmaligem Bedarf eine kleine Menge in warmem Wasser auf. Sie in gelöster Gestalt aufzubewahren, ist nicht empfehlenswerth, da die Lösung sich unter Schimmelbildung bald zersetzt.

Die Weinsäure dient zur Zerlegung des Antimonsilbers behufs Nachweisung von Antimonwasserstoff.

8. Pyrogallussäure.

Die Pyrogallussäure kommt in Gestalt weisser glänzender Blättchen oder Nadeln in den Handel und wird am besten käuflich bezogen und in vor Licht geschützten Gefässen aufbewahrt. Auch durch Erhitzung trockner Galläpfel in einem Thontiegel, auf welchen ein eiserner Helm mit gläsernem Vorstoss und Vorlage aufgesetzt ist, erhält man ein an Pyrogallussäure reiches Destillat, welches man durch Abdampfen noch concentriren kann. Die so dargestellte rohe Pyrogallussäure lässt sich nöthigenfalls anstatt des reinen käuflichen Products anwenden.

Die Pyrogallussäure giebt mit Kalilauge eine Flüssigkeit, welche den Sauerstoff mit grosser Begierde und unter Braunfärbung absorbirt und dient deshalb zu dessen Beseitigung aus Gasgemischen.

III. Basen und Metalle.

1. Kaliumhydroxyd.

Kaliumhydroxyd wird sowohl im festen, wie im gelösten Zustande, als Kalilauge, gebraucht und ist von zweckentsprechender Beschaffenheit im Handel zu haben.

a. Festes Kaliumhydroxyd. Dasselbe findet ausschliesslich Anwendung zur Absorption mancher Gase, indem man diese, zumeist im Gemenge mit anderen Gasen, durch Röhren gehen lässt, welche mit Aetzkalistücken angefüllt sind. Für diesen Zweck ist die Anwendung eines besonders reinen Aetzkali's nicht erforderlich; man benutzt dazu die billigere meist in Stangenform in den Handel kommende Sorte und zerstösst die Stangen zu groben Splittern.

An Stelle des Aetzkali's kann man auch Aetznatron verwenden, doch empfiehlt sich ersteres mehr, weil es geneigt ist, Feuchtigkeit anzuziehen, wodurch seine Absorptionsfähigkeit beträchtlich erhöht wird.

b. Gelöstes Kaliumhydroxyd, Kalilauge. Das gelöste Kaliumhydroxyd hält man in verschiedener Reinheit und Concentration vorräthig.

α. Gewöhnliche concentrirte Kalilauge. Man löst käufliches, nicht völlig reines Aetzkali in Wasser, so dass das specifische

Gewicht der Flüssigkeit 1,25 bis 1,30 beträgt. Diese Lösung wird benutzt, wenn es sich um Sauerstoffabsorptionen mittelst Pyrogallussäure handelt, wobei geringe Verunreinigungen und namentlich ein kleiner Kohlensäuregehalt nicht schaden.

β. Reine concentrirte Kalilauge. Für die Darstellung dieser Lösung bedient man sich des mittelst Alkohol gereinigten Aetzkali's des Handels. Man spült die Stücken desselben mit wenig kaltem Wasser ab, um das stets anhaftende kohlensaure Salz in der Hauptsache zu entfernen, bringt es hierauf mit wenig Wasser in concentrirte Lösung, füllt diese in eine gutschliessende Flasche und setzt unter wiederholtem Umschütteln solange gesättigtes Barytwasser zu, als noch eine Trübung von kohlensaurem Barium entsteht. Ein kleiner Barytüberschuss lässt sich nicht wohl vermeiden, ist aber auch ohne Nachtheil. Auf diese Weise gelingt es, das Aetzkali vollkommen von Kohlensäure zu befreien; man lässt die Lösung abklären und zieht den klaren Theil mittelst eines Hebers in eine Glasflasche ab, die man mit einem Kautschukpropfen verschliesst, in dessen Durchbohrung man ein mit Natronkalk[1]) gefülltes Rohr eingesetzt hat. Der Natronkalk hält die Kohlensäure von der Aetzkalilauge fern und bleibt wenigstens ein Vierteljahr wirksam. Es empfiehlt sich, diese Lösung möglichst concentrirt (1,25 Sp. G.) herzustellen; beim Eingiessen in verdünnte Chlorwasserstoffsäure darf sie nicht die mindeste Gasentwicklung zeigen.

Die reine concentrirte Kalilauge dient zur Absorption der Gase der II. Gruppe.

γ. Reine verdünnte Kalilauge. Für den gewöhnlichen Bedarf stellt man sich noch eine verdünnte Kalilauge dar, indem man durch Alkohol gereinigtes Aetzkali in so viel Wasser löst, dass die Lösung annähernd das specifische Gewicht 1,1 zeigt.

2. Ammoniak.

Das kaustische Ammoniak oder Aetzammoniak ist als Liquor Ammonii caustici in völliger Reinheit zu haben und kommt mit 0,96 Sp. G. = 10 p. C. H_3N in Anwendung.

[1]) Man löscht gebrannten Kalk mit Natronlauge von 1,15 Sp. G. = 10 p. C. Aetznatron derart, dass die Kalkmenge das doppelte Gewicht des trocken gedachten Natriumhydroxyds beträgt. Hierauf verdampft man in einem eisernen Gefässe zur Trockne, erhitzt den Rückstand in einem eisernen Tiegel einige Zeit zum schwachen Glühen, zerstösst ihn im noch warmen Zustande und schlägt das Product durch ein Blechsieb mit 3 mm. weiten Oeffnungen.

Das Ammoniak bildet mit mehreren gasförmigen Säuren Nebel und macht sie dadurch erkennbar; es dient ferner zu Neutralisationen, als Auflösungsmittel für Chlorsilber u. A. m.

3. Bariumhydroxyd.

S. Fresenius, qual. Analyse 65.

Bariumhydroxyd wird nur in Gestalt von Lösung, als Barytwasser, gebraucht und dient namentlich zur Nachweisung der Kohlensäure, der schwefligen Säure und des Kohlenoxysulfids.

4. Calciumhydroxyd.

Man erhitzt wallnussgrosse Stücken von Marmor in einem Thontiegel eine Stunde lang zum hellen Rothglühen, bringt sie nach dem Erkalten in eine Porzellanschaale und befeuchtet sie mit Hülfe der Spritzflasche allmählig mit heissem Wasser von dem man so viel zusetzt, dass zuletzt ein weisser, homogener Brei entsteht, welchen man zur dicken Kalkmilch verdünnt und als solche in einem dichtverschlossenen Gefäss aufbewahrt.

Das Calciumhydroxyd wird einzig zur Austreibung des Ammoniaks gebraucht und kann ebensowohl durch Kalium- als Bariumhydroxyd ersetzt werden.

5. Schwefelammonium.

S. Fresenius, qual. Analyse 68.

Schwefelammonium wird selten gebraucht und dient fast nur zur Ueberführung des Cyanwasserstoffs in Sulfocyansäure behufs Nachweisung mittelst Eisenchlorid.

6. Quecksilber.

Quecksilber ist in chemisch reinem Zustande käuflich zu haben; man benutzt es zur Trennung des Chlors vom Chlorwasserstoff.

7. Zink.

Reines arsenfreies Zink, wie es im Handel zu haben ist, wird in einem Thontiegel eingeschmolzen und in dünnem Strahle in eine grosse Quantität kaltes Wasser gegossen, welches letztere man dabei stetig umrührt. Das so erhaltene granulirte Zink vertheilt man auf einem Drahtsieb, senkt dieses einige Minuten in kochendes Wasser, hebt es sodann wieder heraus und schwenkt das darin befindliche Zink einige Male um, wobei es rasch von selbst abtrocknet.

Das Zink dient zur Entwicklung von Wasserstoffgas, zur Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelwasserstoff, zur Reduction des Chlorsilbers. In vielen Fällen, namentlich wenn es sich um absolute Abwesenheit von Arsen handelt, lässt sich das Zink zweckmässig durch Aluminium ersetzen.

IV. Salze.

1. Chlorkalium.

Reines krystallisirtes chlorsaures Kalium bringt man in einem Porcellantiegel zum Schmelzen, setzt dieses so lange fort als sich noch Sauerstoffgas entwickelt und erhitzt zuletzt zum vollen Glühen. Das zurückbleibende Chorkalium wird entweder einfach gepulvert und in diesem Zustande aufbewahrt oder in Wasser gelöst und durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Man benutzt das Chorkalium zur Prüfung auf Kieselfluorwasserstoffsäure und damit zur Nachweisung des Fluorsiliciums.

2. Jodkalium.

Das Jodkalium wird jetzt in ausgezeichneter Reinheit in den Handel gebracht, dennoch darf man nie versäumen, es vor der Anwendung zu prüfen, da namentlich ein Gehalt an Jodsäure zu grossen Irrthümern führen kann. Man löst das zu untersuchende Jodkalium in Wasser, setzt etwas Stärkelösung zu und säuert hierauf mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure an. Die Lösung des reinen Jodkalium muss hierbei farblos bleiben; tritt sofort Blaufärbung ein, so war Jodsäure vorhanden. Eine nach längerem Stehen bemerkbare Bläuung der Flüssigkeit ist auf die allmählige Zersetzung des freigewordenen Jodwasserstoffs zurückzuführen und kann unberücksichtigt bleiben. Das Jodkalium muss in gut schliessenden Glasbüchsen aufbewahrt werden, weil es sich sonst allmählig gelb färbt und dann die Jodreaction giebt. Es wird ausschliesslich in Lösung angewendet und zwar genügt eine solche von 1 bis 2 p. C. Salzgehalt. Mit Stärkelösung versetzt, darf sich dieselbe vor und nach der Ansäuerung nicht blau färben.

Die Jodkaliumstärkelösung ist ein äusserst empfindliches Reagens auf salpetrige Säure, Untersalpetersäure und freies Chlor, indem diese dieselbe in Folge von Jodausscheidung augenblicklich tief bläuen.

3. Cyankalium.

S. Fresenius, qual. Analyse 77.

Ist im Handel hinlänglich rein zu haben und dient namentlich zur Reduction von Arsenverbindungen (Arsenspiegel).

4. Uebermangansaures Kalium.

Man löst 1 G. Th. käufliches übermangansaures Kalium in 100 G. Th. Wasser.

Die violettrothe Lösung wird durch salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Stickoxyd, schweflige Säure und andere Gase augenblicklich entfärbt und eignet sich deshalb sehr gut zur Erkennung dieser.

5. Nitroprussidnatrium.

Das Nitroprussidnatrium kommt in dunkelrothen Krystallen in den Handel. Beim jedesmaligen Gebrauch löst man einen kleinen Krystallsplitter in wenigen Tropfen Wasser; vorräthig kann man die Lösung nicht halten, da sie sich bald zersetzt.

Das Nitroprussidnatrium dient zur Nachweisung des Schwefelwasserstoffs, dessen alkalischer Lösung es eine intensive Violettfärbung ertheilt.

6. Chlorbarium.

S. Fresenius, qual. Analyse 80.

Das Chlorbarium wird gleich dem Chlorkalium zur Nachweisung der Kieselfluorwasserstoffsäure angewendet, mit der es einem krystallinischen weissen Niederschlag giebt.

7. Chlorcalcium.

Für die Zwecke der Gasanalyse bedient man sich durchweg des entwässerten Chorcalciums, wie es die chemischen Fabriken in zwei Sorten liefern, als Calcium chloratum fusum (geschmolzenes Chlorcalcium) und Calcium chloratum granulatum (durch Einkochen der Lösung über freiem Feuer erhalten und bis zur völligen Entwässerung, jedoch nicht bis zum Schmelzen, erhitzt). Letzteres verdient seiner Porosität halber den Vorzug.

Das Chlorcalcium muss sich klar in Wasser lösen und seine Lösung darf nicht alkalisch reagiren. Es findet nicht eigentlich als Reagens Anwendung, sondern wird als Trocknungsmittel für Gase benutzt.

8. Magnesiumsolution.

1 Thl. kryst. schwefelsaures Magnesium und 2 Thl. Chlorammonium löst man in 8 Thl. Wasser auf und fügt 4 Thl. Ammoniak zu. Nach mehrtägigem Stehen filtrirt man die Flüssigkeit und hebt sie zum Gebrauche auf.

Die Magnesiumsolution giebt mit der Lösung der Phosphorsäure und der phosphorsauren Salze einen weissen krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat und wird bei der Nachweisung des Phosphorwasserstoffs gebraucht.

9. Manganchlorür.

Man mengt 5 Thl. übermangansaures Kalium mit 2 Thl. Salmiak und trägt das Gemenge allmählig in einen glühenden Porzellantiegel ein, worauf man noch einige Zeit erhitzt, bis keine Salmiakdämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten laugt man den Tiegelinhalt mit Wasser aus, welches Chlorkalium löst, wäscht das rückbleibende reine Manganoxyd völlig aus und löst es nach dem Trocknen in Chlorwasserstoffsäure. Durch Abdampfen im Wasserbade erhält man reines trocknes Manganchlorür, welches man in ungefähr seinem zehnfachen Gewichte Wasser löst.

Dient zur Herstellung von Manganchlorürpapier (s. d.).

10. Ferrosulfat.

S. Fresenius, qual. Analyse 83.

Die Auflösung des Eisenvitriols wird vor dem jedesmaligen Gebrauche dargestellt, indem man 1 Thl. des krystallisirten Salzes mit 2 Thln. Wasser übergiesst. Sie dient zur Absorption und Nachweisung des Stickoxydgases, sowie zur Erkennung von salpetriger Säure, Untersalpetersäure und Cyanwasserstoff. 1 Vol. derselben absorbirt 12 Vol Stickoxydgas.

11. Eisenchlorid.

S. Fresenius, qual. Analyse 84.

Findet bei der Nachweisung des Cyanwasserstoffs Anwendung.

12. Essigsaures Blei.

Das essigsaure Blei kommt als „Bleizucker“ hinlänglich rein im Handel vor. Man löst 1 Thl. desselben in 10 Thln. Wasser.

Fügt man zur Lösung des Bleizuckers soviel Natron- oder Kalilauge, dass der anfänglich gebildete Niederschlag sich wieder löst, so erhält man die alkalische Bleilösung, die ein gutes Erkennungsmittel für Schwefelwasserstoff bildet. Als solches benutzt man auch das bequemer zu handhabende Bleipapier (s. d.).

13. Kupferchlorür.

Das geeignetste Material für die Darstellung des Kupferchlorürs, welches nur in Gestalt von Lösung Anwendung findet, ist die Kupferasche, wie sie in sehr reinem Zustande aus den Kupferwalzwerken bezogen werden kann. Es enthält dieselbe im Durchschnitt 75 p. C. Kupferoxydul und 25 p. C. Kupferoxyd.

Behufs ihrer Ueberführung in Kupferchlorür wird die Kupferasche zum feinen Pulver gemahlen und ein Theil derselben sodann zu Metall reducirt. Die Reduction nimmt man in folgender Weise vor: 100 Thl. gemahlene Kupferasche mengt man auf das Innigste mit 8 Thl. Stärkemehl und rüttelt dieses Gemenge in einen Tiegel ein, den man mit einem lose aufliegenden Deckel schliesst. Dieser Tiegel, wird hierauf in einen zweiten, grösseren Tiegel gesetzt und der Zwischenraum vollkommen mit grobem Holzkohlenpulver ausgefüllt. Auch diesen zweiten Tiegel verschliesst man mit einem Deckel und verstreicht die Fugen bis auf eine kleine Oeffnung mit nassem Thon. So vorgerichtet setzt man das Ganze in einen Ofen ein und erhitzt es langsam bis zum dunklen Glühen, bei welcher Temperatur man es je nach der angewendeten Menge eine halbe bis eine ganze Stunde erhält, so, dass man vollkommenen Durchglühens sicher ist. Nach dem völligen Erkalten wird der Inhalt des inneren Tiegels entleert; er bildet ein zartes Pulver von metallischem Kupfer.

Um nun eine geeignete Kupferchlorürlösung, beispielsweise in der Quantität von 1 l., darzustellen, mischt man 86 g. Kupferasche mit 17 g. Kupferpulver und trägt das Gemenge langsam und unter Umschütteln in 1086 g. Chlorwasserstoffsäure von 16° B. = 1,124 Sp. G. ein, stellt sodann in die Flüssigkeit eine vom Boden bis zum Halse der Aufbewahrungsflasche reichende Spirale von Kupferdraht und verschliesst das Gefäss mit einem weichen Kautschukstopfen. Die anfänglich dunkle Lösung wird beim Stehen vollkommen farblos, färbt sich aber in Berührung mit Luft unter Bildung von etwas Kupferchlorid wieder dunkelbraun.

Es wird diese Lösung ausschliesslich zur Absorption des Kohlenoxyds benutzt und zwar vermag sie ihr 15faches Volumen von diesem Gase aufzunehmen.

14. Nessler's Reagens.

Nessler's Reagens bereitet man, indem man 2 g. Jodkalium in 5 cc. Wasser löst und unter Erwärmen solange Quecksilberjodid zusetzt, bis ein Theil ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 20 cc. Wasser, lässt eine Zeit lang stehen, filtrirt und versetzt je 20 cc. der Flüssigkeit mit 30 cc. conc. Kalilauge, worauf nöthigenfalls noch einmal filtrirt wird.

Diese Lösung verräth die geringsten in einer Flüssigkeit befindlichen Ammoniakmengen durch Ausscheidung eines röthlichbraunen Niederschlags, oder doch durch Eintritt einer gelben Färbung. Sie wird nur in Ausnahmefällen gebraucht.

15. Salpetersaures Silber.

Salpetersaures Silber, welches im chemisch reinen Zustande käuflich zu haben ist, hält man in zwei Lösungen von verschiedener Concentration vorräthig:

a. Als verdünnte Lösung, 2 bis 3 p. C. Silbernitrat enthaltend, welche zum Nachweis von Chlor, Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff u. a. m. dient;

b. als concentrirte Lösung, zu erhalten durch Auflösen von 1 Thl. des festen Salzes in 10 Thl. Wasser. Letztere wird als Absorptionsflüssigkeit für die Gase der dritten Gruppe benutzt.

16. Natriumpalladiumchlorür.

S. Fresenius, qual. Analyse 88.

Dient zum Nachweise des Kohlenoxydgases.

V. Reagenspapiere.

1. Lackmuspapier, blaues und rothes.

S. Fresenius, qual. Analyse 89.

Wird benutzt, um Gasgemenge auf Reaction und Bleichvermögen zu prüfen.

2. Curcumapapier.

S. Fresenius, qual. Analyse 90.

Dient zur Nachweisung von Ammoniak.

3. Stärkelösung und Jodkaliumstärkepapier.

a. Um Stärkelösung herzustellen, reibt man 1 Thl. Weizenstärke mit wenig kaltem Wasser zum zarten homogenen Schlamm an und giesst diesen darauf unter stetem Umrühren in dünnem Strahle in 100 Thl. siedendes Wasser. Die Flüssigkeit, welche getrübt erscheint, überlässt man in hohen Cylindern der Abklärung, zieht den klaren Theil mit dem Heber auf Glasflaschen ab und versetzt die nun fertige Stärkelösung mit etwa 0,1 Thl. Salicylsäure, welche sie (nach Fr. Mohr) vor Fäulniss und Entmischung schützt.

Die Stärkelösung dient, da sie ein äusserst scharfes Reagens auf Jod ist, im Gemisch mit Jodkaliumlösung zur Nachweisung von Jodausscheidung bewirkenden Gasen, wie Chlor, salpetriger Säure, Untersalpetersäure. Stärkelösung, durch einen Tropfen Jodlösung gebläut, bildet ferner ein vortreffliches Erkennungsmittel für schweflige Säure, welche die Jodstärke sofort entfärbt.

b. Jodkaliumstärkepapier wird dadurch erhalten, dass man schwedisches Filtrirpapier mit Stärkelösung tränkt, es trocknet, hierauf durch Jodkaliumlösung von 1 bis 2 p. C. Salzgehalt zieht und abermals der Trocknung unterwirft, worauf man es in schmale Streifen schneidet, die in einer dichtschliessenden Glasbüchse aufbewahrt werden.

Dient als Reagens auf Chlor, salpetrige Säure, Untersalpetersäure und Stickoxyd.

4. Bleipapier.

Man tränkt schwedisches Filtrirpapier mit einer Auflösung von essigsaurem Blei, trocknet es und schneidet es in dünne Streifen. Vor dem Gebrauche befeuchtet man es zweckmässig mit verdünntem Ammoniak.

Man benutzt das Bleipapier vorzugsweise zur Erkennung von Schwefelwasserstoffgas, welches dasselbe braun bis schwarz färbt.

5. Manganchlorürpapier.

Schwedisches Filtrirpapier tränkt man mit einer Auflösung von reinem Manganchlorür, schneidet es nach dem Trocknen in schmale Streifen und bewahrt diese in einer Glasbüchse auf. Das Manganchlorürpapier verändert sich an der Luft nicht; bringt man es aber mit Kalilauge in Berührung, so erfolgt eine Ausscheidung von weissem Manganhydroxydul auf der Papierfaser, welches mit

grosser Begierde Sauerstoff anzieht und sich dabei dunkelbraun färbt. Man vermag deshalb mit seiner Hülfe die kleinsten Mengen Sauerstoff nachzuweisen.

B. Reagentien auf trocknem Wege.

1. Sprengkohle.

Man übergiesst 1 Thl. arabisches Gummi und 1 Thl. Traganthgummi mit 8 Thln. heissem Wasser und lässt so lange stehen, bis eine schleimige Masse entstanden ist. Zu dieser fügt man $^1/_6$ Thl. Benzoëharz, welches vorher in möglichst wenig Alkohol gelöst worden war und trägt hierauf 10 bis 12 Thl. Lindenholzkohle in feingepulvertem Zustande ein. Beim Durchkneten dieses Gemisches entsteht ein plastischer Teig, den man zu etwa 5 mm. dicken und 10 cm. langen, runden Stäbchen formt, die man an der Luft und zuletzt in gelinder Wärme trocknet.

Man benutzt die Sprengkohle, um ein Gas auf seine Fähigkeit, die Verbrennung zu unterhalten, zu prüfen.

2. Feinzertheilte Kohle.

Sogenannten Zünd- oder Feuerschwamm kocht man wiederholt mit Wasser aus, um ihm seinen Salpetergehalt zu entziehen, wäscht ihn sorgfältig und trocknet ihn hierauf. Um denselben in lockere Kohle zu verwandeln, schneidet man ihn in Stücken, bringt diese in einen Rose'schen Reductionstiegel mit Gaszuleitungsrohr und erhitzt ihn in einem Strome von Wasserstoffgas allmählig zum vollen Glühen. Man lässt sodann den Tiegelinhalt im Gasstrome erkalten und füllt ihn in eine Glasbüchse.

Die so erhaltene Kohle ist sehr zart, locker und entzündlich und dient zur Zersetzung des Stickoxydulgases. Kurz vor ihrer Anwendung muss sie nochmals im Wasserstoffstrome ausgeglüht werden, da sie geneigt ist, Gase, insbesondere auch atmosphärischen Sauerstoff, in ihren Poren zurückzuhalten.

3. Phosphorsalz.

S. Fresenius, qual. Analyse 97.

Dient zur Erkennung der Kieselsäure.

4. Kupferoxyd.

Das Kupferoxyd ist von bester Beschaffenheit käuflich zu haben, sowohl pulverisirt, wie granulirt; über seine Darstellung vergl. ausserdem Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse 6. Aufl. p. 137.

Das Kupferoxyd dient zur Verbrennung des Wasserstoffs, der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenoxysulfids behufs deren Umwandlung in leicht erkennbare Verbindungen.

Dritter Abschnitt.

Eigenschaften und Reactionen der Gase.

Eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften und Reactionen der in der Technik auftretenden Gase dürfte Jedem willkommen sein, der sich mit Gasanalysen beschäftigt, doch ist dieselbe im vorliegenden Falle namentlich dazu bestimmt, den weiteren Ausbau der Untersuchungsmethode zu erleichtern und zu fördern.

Zur besseren Uebersicht empfiehlt sich eine systematische Ordnung der Gase in Gruppen und zwar könnte man dieser die chemischen Eigenschaften derselben zu Grunde legen und z. B. zwischen elementaren und zusammengesetzten, brennbaren und nicht brennbaren, wasserstoffhaltigen und wasserstofffreien Gasen unterscheiden. Practische Gründe sprechen jedoch dafür, eine andre, auf die Absorption der Gase durch verschiedene Flüssigkeiten gegründete, Eintheilung zu beobachten, wie solche im vierten Abschnitt näher besprochen ist. Dieser zufolge zerfallen sämmtliche Industriegase in sieben Gruppen, von denen manche durch ein einziges Glied gebildet werden, und zwar hat man zu unterscheiden:

Erste Gruppe: Ammoniak, Salpetrige Säure, Untersalpetersäure.

Zweite Gruppe: Chlor, Chlorwasserstoff, Cyan, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Fluorsilicium, Schweflige Säure, Kohlensäure.

Dritte Gruppe: Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff.

Vierte Gruppe: Sauerstoff.

Fünfte Gruppe: Kohlenoxyd.

Sechste Gruppe: Stickoxyd.

Siebente Gruppe: Stickoxydul, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff (Grubengas, Aethylen, Acetylen), Kohlenoxysulfid, Stickstoff.

Erste Gruppe.

Ammoniak, Salpetrige Säure, Untersalpetersäure.

a. Ammoniak. H_3N.

Mol. Gew. 17; Vol. Gew. 8,5; Spec. G. 0,5888; Litergewicht 0,7635 g.;[1]) proc. Zusammensetzung: 82,39 G. Th. N, 17,61 G. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. H_3N = 3 Vol. H + 1 Vol. N.

Eigenschaften.

Das gasförmige Ammoniak ist farblos und besitzt einen stechenden, characteristischen Geruch, der in Verdünnung nicht unangenehm ist, sowie scharfen alkalischen Geschmack. Es ist von ausgezeichnet alkalischer Reaction, bräunt Curcuma und bläut Lackmus, doch verschwinden diese Farbenveränderungen an der Luft von selbst wieder, da sie durch ein flüchtiges Alkali hervorgerufen wurden. Mit Hämatoxylinlösung getränktes Papier färbt sich bei Gegenwart der geringsten Spuren Ammoniak roth und zwar ist diese Färbung eine dauernde, da das Hämatoxylin mit Ammoniak Hämateïn-Ammoniak bildet.

Das Ammoniak ist ein coërcibles Gas und verdichtet sich bei — 40° von selbst zu einer farblosen dünnen Flüssigkeit, die unter — 75° zur weissen krystallinischen Masse erstarrt.

Zersetungen und Umwandlungen.

Das Ammoniakgas vermag die Verbrennung weder zu unterhalten, noch kann es selbst an der atmosphärischen Luft brennen. Lässt man es jedoch einer feinen Spitze entströmen und senkt diese in Sauerstoffgas ein, so lässt es sich, wenn auch schwierig, entzünden und brennt dann mit grüngelber Flamme. Umgekehrt vermag Sauerstoff in einem mit Ammoniakgas erfüllten Raum zu brennen. Ein Gemenge von 2 Vol. Ammoniak mit 1 bis 6 Vol. Sauerstoff verpufft durch den electrischen Funken, bei Anwesenheit von noch mehr Sauerstoff erfolgt die Verpuffung erst, wenn man das

---

[1]) Die angegebenen Litergewichte sind die berechneten und beziehen sich jederzeit auf 0° Temperatur und 0,760 m. Druck.

Gemenge durch eine glühende Röhre leitet. Platinschwamm bewirkt die Vereinigung beider Gase bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei 193° sehr langsam. Die Verbrennung des Ammoniaks ist eine partielle Oxydation und erstreckt sich nur auf dessen Wasserstoffgehalt, während Stickstoff in Freiheit gesetzt wird: $2\,H_3\,N + 3\,O = 3\,H_2\,O + 2\,N$. Auch im Chlorgase vermag das Ammoniak zu brennen und zwar unter Bildung von Chlorammonium und Freiwerden von Stickstoff: $4\,H_3\,N + 3\,Cl = 3\,H_4\,N\,Cl + N$.

In höherer Temperatur wird das Ammoniak in seine Bestandtheile zerlegt. Die Zerlegung erfolgt langsam, wenn man es einfach durch ein glühendes Porzellanrohr leitet, leichter wenn dieses vorher mit Porzellan-, Quarz- oder Bimsteinstücken gefüllt wurde. Noch besser wirkt eine Füllung von drahtförmigem Platin, Gold, Silber oder ganz besonders Kupfer, sowie von Eisen oder Magnesium. Die beiden letztgenannten Metalle nehmen dabei etwas Stickstoff auf. Auch beim längeren Durchschlagen eletrischer Funken wird das Ammoniakgas in Wasserstoff und Stickstoff zerlegt. Unter allen Umständen erfolgt die Zersetzung um so langsamer und schwieriger, je mehr das Ammoniak durch andre chemisch unwirksame Gase verdünnt ist.

Viele Metalloxyde werden beim Erhitzen in einem Strome von Ammoniakgas ganz oder partiell reducirt, wobei sich Wasser und Stickstoff bilden, z. B. $3\,PbO + 2\,H_3\,N = 3\,Pb + 3\,H_2\,O + 2\,N$. Nickeloxyd giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil seines Sauerstoffs an den Wasserstoff des Ammoniaks ab, indem es sich in Nickeloxydul verwandelt.

Lässt man auf Ammoniak in der Glühhitze Bor einwirken, so entsteht unter Feuererscheinung Stickstoffbor und Wasserstoff wird frei: $H_3\,N + B = B\,N + 3\,H$.

Glühende Kohle zersetzt das Ammoniak unter Bildung von Cyanamonium und Stickstoff: $2\,H_3\,N + C = H_4\,N.\,C\,N + 2\,H$. Leitet man Ammoniakgas mit Kohlensäure zusammen über erhitztes Kalium so wird Cyankalium gebildet. Mit Phosphor giebt es in der Glühhitze Phosphorwasserstoff und Stickgas, mit Schwefel Wasserstoff, Stickgas und Schwefelammonium.

Mit den gasförmigen Oxyden des Stickstoffs giebt das Ammoniak explosive Gemische; Untersalpetersäure wird durch dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Stickoxyd reducirt und dieses wieder verwandelt sich bei längerer Berührung mit Ammoniak in Stickstoff und Stickoxydul.

Löslichkeit. Von Wasser wird das Ammoniak ausserordentlich leicht und reichlich absorbirt und es entsteht dabei eine Flüssigkeit, welche den Geruch und die alkalischen Eigenschaften des Gases zeigt (Ammoniakflüssigkeit). 1 Vol. Wasser absorbirt nach Bunsen bei

0°	1050 Vol.
10°	813 „
15°	727 „
20°	654.

Auch Alkohol und Aether absorbiren das Ammoniak in beträchtlicher Menge.

Erkennung. Mit Säuren tritt das Ammoniak unter lebhafter Wärmeentwicklung zu Ammoniumsalzen zusammen. Infolgedessen wird es von sauren Flüssigkeiten leicht und vollkommen aufgenommen und lässt sich z. B. durch verdünnte Schwefelsäure aus Gasgemischen entfernen. Mit gasförmigen Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, bildet es weisse Nebel, wodurch es sich leicht verräth Auch von Chlorcalcium wird es absorbirt, weshalb man dieses, sowie die Schwefelsäure, nicht anwenden darf, wenn man feuchten ammoniakhaltigen Gasen den Wassergehalt entziehen will. Das Trocknen solcher Gase muss durch gebrannten Kalk oder durch Kaliumhydroxyd geschehen.

Ammoniak und Ammoniumsalze entwickeln sämmtlichen in ihnen enthaltenen Stickstoff in Gasform, sobald man sie mit Natronlauge und Brom zusammenbringt.

Flüssigkeiten, welche Ammoniumsalze enthalten, entwickeln beim Erwärmen mit Kalium-, Natrium-, Barium- oder Calciumhydroxyd Ammoniak, welches sich durch Geruch und alkalische Reaction leicht verräth. Die kleinsten Mengen von Ammoniak vermag man nach Schöyen in einer Flüssigkeit dadurch nachzuweisen, dass man 100 cc. der letzteren mit 15 Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 30) und eben so viel Tropfen einer Lösung von Kaliumcarbonat (1 : 50) vermischt. Bei Gegenwart von Ammoniak entsteht dann eine weise Trübung oder doch ein Opalisiren. (S. auch Nessler's Reagens p. 39.)

b. Salpetrige Säure. N_2O_3.

Mol. Gew. 76; Vol. Gew. 38; Spec. Gew. 2,63; Litergewicht 3,4048 g. proc. Zusammensetzung: 36,84 G. Th. N, 63,16 G. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. N_2O_3 = 2 Vol. N + 3 Vol. O.

Eigenschaften. Dunkelgelbrothes Gas von unangenehm süsslichem Geruch und saurer Reaction, nur unter 0° beständig, bei höherer Temperatur sich in Stickoxyd und Untersalpetersäure spaltend, oder unter

Umständen, namentlich bei Gegenwart von Wasser, in Stickoxyd und Salpetersäure zerfallend. Verdichtet sich bei — 20° zur tief dunkelblauen Flüssigkeit, die bei — 30° noch nicht erstarrt und schon unter 0° siedet. Infolge eintretender Zersetzung findet dabei eine stetige Steigerung des Siedepunktes bis auf 28° statt und es entweicht Stickoxyd, während Untersalpetersäure zurückbleibt. Die Eigenschaften des Gases sind deshalb sehr wenig gekannt, indessen scheint es, als ob die salpetrige Säure in Verdünnung mit anderen Gasen weitaus beständiger wäre.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Die salpetrige Säure wirkt auf viele Körper oxydirend. Beim Ueberleiten über glühende unedle Metalle entsteht Metalloxyd und Stickstoff; schweflige Säure giebt damit bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser Schwefelsäure, ist viel Wasser vorhanden, so vermag sich daraus Stickoxydul zu bilden, während bei weniger Wasser Stickoxyd entsteht. $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,NO$. Jodwasserstoff wird unter Ausscheidung von Jod zersetzt, aus Schwefelwasserstoff scheidet sie Schwefel ab, während salpetersaures Ammonium entsteht: $2\,H_2S + N_2O_3 = H_4N.NO_3 + 2\,S$.

Andrerseits vermag die salpetrige Säure auch reducirend zu wirken. So entfärbt sie einen mit hydratischem Mangansuperoxyd gefärbten Papierstreifen, bleicht die tiefbraune Lösung des Silbersuperoxyds in Salpetersäure und schlägt aus Goldchlorid Gold nieder.

Löslichkeit.

Die salpetrige Säure löst sich reichlich in Wasser von 0° und zwar ohne Zersetzung und unter schwach blauer Färbung der Flüssigkeit. Ueber 0° entwickelt sich Stickoxyd und Salpetersäure bleibt in Lösung. Die Beständigkeit der Lösung wächst indessen mit ihrer Verdünnung. Wässrige Alkalien absorbiren die salpetrige Säure, indem sich salpetrigsaure Salze, Nitrite, bilden, doch erfolgt auch hierbei eine partielle Zersetzung, die um so bedeutender, je verdünnter die alkalische Flüssigkeit ist. Bringt man letztere oder überhaupt eine alkalische Lösung eines salpetrigsauren Salzes mit Zink oder Aluminium zusammen, so tritt der nascirende Wasserstoff mit dem Stickstoff der salpetrigen Säure zu Ammoniak zusammen, welches sich beim Erwärmen gasförmig entwickelt: $2\,N_2O_3 + 24\,H = 4\,H_3N + 6\,H_2O$. Besser noch wirkt Natriumamalgam oder eine Combination von Zink mit Platin oder Aluminium mit Platin.

Ein vorzügliches Lösungsmittel für salpetrige Säure ist concentrirte Schwefelsäure, welche damit zu der Verbindung NO. H. SO_4, der sogenannten nitrosen Schwefelsäure zusammentritt. Zur Absorption genügt eine Schwefelsäure von 1,70 Sp. G., obwohl eine stärkere Säure noch reichlicher lösend wirkt. Beim Erhitzen der erhaltenen Flüssigkeit selbst bis zum Sieden giebt dieselbe das aufgenommene Gas nicht wieder ab, wohl aber entwickelt sich dieses stürmisch in braunen Dämpfen und unter vorübergehender Grünfärbung der Flüssigkeit, sobald man Wasser zufügt. Der Vorgang beruht einfach auf Rückbildung von Schwefelsäure: $2\,NO.\,H.\,SO_4 + H_2\,O = 2\,H_2\,SO_4 + N_2\,O_3$.

Erkennung.

Die salpetrigsauren Salze (Nitrite) sind farblos oder gelb und zumeist leicht löslich in Wasser. Mit verdünnten Säuren entwickeln sie salpetrige Säure, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Moment des Freiwerdens in Stickoxyd und Untersalpetersäure sowie etwas Salpetersäure zerfällt, mit Chlorwasserstoffsäure geben sie namentlich beim Erwärmen Chlor. Die angesäuerte Lösung des übermangansauren Kaliums, sowie eine schwefelsaure Indiglösung werden durch sie entfärbt, eine angesäuerte und mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung dagegen gebläut. Versetzt man eine Auflösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure mit einem Nitrit, so färbt sie sich schön indigoblau, doch verschwindet diese Färbung wieder beim Erhitzen, oder bei Hinzufügung von Alkalien. Eisenoxydulsalze nehmen bei Einwirkung von salpetriger Säure oder deren Verbindungen eine tiefdunkle Färbung an, die durch Erwärmen ebenfalls verschwindet, während sich in der Flüssigkeit Eisenoxydsalz bildet. Die Auflösung salpetrigsaurer Salze, mit Cyankalium, Kobaltchlorür und wenig Essigsäure vermischt, färben sich durch Bildung von Nitrocyankobaltkalium schön rosaorange, wässrige Pyrogallussäure wird durch dieselben, wie auch durch die salpetrige Säure, rasch gebräunt, sobald man etwas verdünnte Schwefelsäure hinzufügt. Salpetrige Säure reducirt die Auflösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls und des Goldchlorids zu Metall, auf Silberlösungen ist sie jedoch ohne Wirkung. Tränkt man einen Papierstreifen mit einer Auflösung von schwefelsaurem Anilin und bringt ihn sodann in ein Gasgemisch, welches salpetrige Säure enthält, so färbt er sich bräunlich bis braunroth und dann rasch tief braun. Dagegen wird ein mit Guajacharztinktur behandelter Papierstreifen schon durch geringe Mengen salpetriger Säure deutlich gebläut.

c. Untersalpetersäure. NO_2.

Mol. Gew. 46. Vol. Gew. 23. Spec. Gew. 1,59. Litergewicht 1,9608 g. proc. Zusammensetzung: 30,44 G. Th. N, 69,56 G. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2. Vol. NO_2 = 1 Vol. N + 2 Vol. O.

Eigenschaften.

Die Untersalpetersäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein rothbraunes Gas, dessen Farbe um so dunkler erscheint, je höher die Temperatur innerhalb gewisser Schranken steigt. Bei -10^0 erscheint es kaum gelb gefärbt, bei $+183^0$ ist seine Farbe so tief geworden, dass es eher schwarz als roth erscheint und in 2 cm. dicker Schicht das Licht kaum noch durchlässt. Erhitzt man das Gas aber stärker, indem man es durch ein glühendes Glasrohr leitet, so verschwindet in Folge eintretender Dissociation seine Farbe völlig und kommt erst beim Abkühlen wieder zum Vorschein. Alle diese Farbwandlungen sind die Folge vorübergehender molekularer Umlagerung und in Zusammenhang mit dieser steht die ausserordentliche Veränderung des Volumengewichtes der Untersalpetersäure, welche man beim Wechsel der Temperatur beobachtet.

Die Untersalpetersäure riecht eigenthümlich süsslich und scharf, besitzt saure Reaction, färbt thierische Stoffe unter Zerstörung gelb und wirkt eingeathmet sehr schädlich. Bei -20^0 krystallisirt sie in farblosen Säulen, die bei $-11{,}5$ bis 12^0 schmelzen. Die flüssige Untersalpetersäure hat 1,451 spec. Gew., ist bei -20^0 farblos, bei -10^0 fast farblos, bei 0^0 bis $+10^0$ blassgelb, bei $+15$ bis 28^0 pommeranzengelb. Sie siedet bei $+22^0$.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Gasförmige Untersalpetersäure ist nicht brennbar, vermag aber dass Brennen mancher Körper zu unterhalten. Glühende Kohle brennt darin mit trüber rother Flamme, Phosphor, hinlänglich erhitzt, mit grosser Lebhaftigkeit; Platinschwamm verdichtet ein Gemenge von Untersalpetersäure und Wasserstoff zu Ammoniak und Wasser, wobei derselbe in's Glühen geräth. Kohlenoxyd wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Untersalpetersäure zu Kohlensäure oxydirt. Kalium entzündet sich im Untersalpetersäuregase; Natrium zersetzt es ohne Feuererscheinung, Kupfer und Eisen geben, wenn man sie darin erhitzt, Metalloxyd und lassen Stickstoff übrig.

Schwefelwasserstoff reducirt die Untersalpetersäure zu Stickoxyd, während gleichzeitig Wasser gebildet und Schwefel abgeschieden wird: $NO_2 + H_2S = NO + H_2O + S$. Dagegen ist Phosphorwasserstoff fast ohne Einwirkung auf dieselbe. Schweflige Säure giebt damit bei Gegenwart von wenig Wasser

nitrose Schwefelsäure (Bleikammerkrystalle): $2\ NO_2 + 2\ SO_2 + H_2O = 2\ H.\ NO.\ SO_4$, beim Zutritt von mehr Wasser aber Schwefelsäure und Stickoxydgas: $NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$.

Stickoxyd reducirt die Untersalpetersäure zu salpetriger Säure, doch ist die Umsetzung nur dann vollständig, wenn die beiden Gase im erhitzten Zustande zusammentreffen: $NO + NO_2 = N_2O_3$. Wasser wirkt auf die Untersalpetersäure zerlegend ein und spaltet sie in Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxyd. Daher kommt es, dass die Untersalpetersäure fast sämmtliche Reactionen giebt, deren man sich zur Erkennung der salpetrigen Säure bedient.

Löslichkeit.

Obwohl die Untersalpetersäure keine selbstständigen Salze bildet, wird sie doch von den Lösungen der Alkalien lebhaft absorbirt. Es entstehen dann salpetrigsaure und salpetersaure Salze neben einander, während sich ein Wenig Stickoxyd entwickelt.

Gleich der salpetrigen Säure wird sie auch von Schwefelsäure absorbirt und zwar um so reichlicher, je concentrirter diese ist. Schwefelsäure von 1,7 Sp. G. = 60° B. nimmt 26 p. C. ihres Gewichts an Untersalpetersäure auf und bildet in diesem Zustande der Sättigung eine gelbe, Untersalpetersäure aushauchende Flüssigkeit, die beim Erwärmen sich dunkler färbt und das aufgenommene Gas unter Aufbrausen wieder entweichen lässt, ein Beweis, dass man es hier, wenn überhaupt mit einer, so jedenfalls sehr losen chemischen Verbindung zu thun hat. Beim fortgesetzten Erhitzen erfolgt die vollkommene Austreibung der Untersalpetersäure noch weit unter dem Siedepunkt der Schwefelsäure und der Rückstand enthält keine Spur einer nitrosen Verbindung mehr. Auf diesem Verhalten beruht die Möglichkeit, die Untersalpetersäure von der salpetrigen Säure zu trennen, doch darf die als Absorptionsmittel verwendete Schwefelsäure die angegebene Concentration von 60° B. nicht überschreiten. Schwefelsäure von 66° B. nimmt die Untersalpetersäure zwar auch und noch reichlicher auf; erhitzt man aber die Lösung, so wird ein Theil der Untersalpetersäure zersetzt und es bildet sich die auch in höherer Temperatur völlig beständige nitrose Schwefelsäure. Demgemäss entwickelt der Rückstand beim Eingiessen in Wasser braune Dämpfe und giebt überhaupt alle Reactionen der salpetrigen Säure.

Zweite Gruppe.

Chlor, Chlorwasserstoff, Cyan, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Fluorsilicium, Schweflige Säure, Kohlensäure.

---

a. Chlor. Cl.

At. Gew. 35,5; Mol. Gew. 71,0; Vol. Gew. 35,5; Spec. Gew. 2,458; Litergewicht 3,1808 g.

Eigenschaften.

Das Chlorgas besitzt grünlichgelbe Farbe, die um so dunkler erscheint, je wärmer es ist, erstickenden Geruch und schrumpfenden Geschmack. Im trocknen Zustand wirkt es nicht auf Pflanzenfarben, im feuchten zerstört es dieselben unter Bleichung. Lackmuspapier erfährt vor der Bleichung keine Röthung. Es zerstört organische Gerüche und Ansteckungsstoffe und greift die Athmungswerkzeuge ausserordentlich an. Schon in geringen Mengen eingeathmet, ruft es Schnupfen, Husten, Erstickungsfälle, ja sogar Blutspeien hervor.

Das Chlor gehört zu den coërciblen Gasen. Durch blosse Abkühlung erfolgt die Verdichtung schwierig und selbst bei einer Abkühlung auf -40^0 bleibt es unter gewöhnlichen Druckverhältnissen gasförmig. Unterwirft man es aber einem Druck von 4 Atm., so geht es schon bei mittler Temperatur (15^0) in den tropfbarflüssigen Zustand über. Das verdichtete Chlor ist eine klare sehr bewegliche Flüssigkeit von gelber bis grüngelber Farbe, die bei $-33{,}6^0$ siedet und bei -90^0 noch nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

Das Chlorgas ist nicht brennbar, vermag aber die Verbrennung mancher Körper zu unterhalten, wobei diese sich mit ihm ganz oder theilweise zu Chloriden vereinigen. Wasserstoff brennt im Chlor mit bläulichem Lichte unter Bildung von Chlorwasserstoff; mit Chlorgas gemischt, giebt es ein explosives Gasgemenge, das Chlorknallgas, welches bei Annäherung einer Flamme, ja unter Umständen schon durch blosse Belichtung zur Verpuffung gelangt (vergl. Wasserstoff). Auch mehrere gasförmige Wasserstoffverbindungen gelangen im Chlorgase zur vollständigen Verbrennung, wie z. B. Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff, welcher letztere sich bei Berührung mit Chlorgas sofort entflammt und zu Chlorwasserstoff und Phosphorchlorid verbrennt. Aus Schwefelwasserstoff macht dagegen Chlor den Schwefel frei, sich nur seines Wasserstoffgehalts bemächtigend und Aehnliches

beobachtet man, wenn man ein Gemenge von Kohlenwasserstoff und Chlorgas entzündet: Es entsteht dann eine dunkelrothe trübe Flamme, aus welcher sich eine Russwolke erhebt, ein Beweis, dass sich die Verbrennung auf den Wasserstoff beschränkt und der Kohlenstoff demgemäss in Freiheit gesetzt wird. Aus gleichem Grunde sieht man eine Kerzenflamme mit trübem Lichte und unter Verbreitung eines russigen Qualms im Chlorgas weiterbrennen.

Phosphor, Antimon, Wismuth (die beiden letzteren im gepulverten Zustande), ebenso Kalium entzünden sich im Chlorgase. Quecksilber vereinigt sich damit bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, die meisten andern Metalle bilden mit ihm unter Feuererscheinung Chloride, wenn man sie darin erhitzt.

Aus Jodmetallen scheidet das Chlor Jod ab, mit Ammoniak entwickelt es Stickstoff, mit den Lösungen der Ammoniumsalze liefert es explosiven Chlorstickstoff. Leitet man Chlorgas in die wässrige Auflösung der kaustischen Alkalien, so entstehen bei mittlerer Temperatur und solange das Alkali vorwaltet, unterchlorigsaure Salze neben Chlormetallen; gelangt dagegen das Chlorgas zum Vorwalten, oder erhitzt man die Flüssigkeit, so wird neben Chlormetall chlorsaures Salz gebildet. Die Carbonate der Alkalimetalle geben mit Chlorgas dieselben Producte, doch entstehen gleichzeitig im Anfange Hydrocarbonate, welche indess beim fortgesetzten Einleiten des Gases ebenfalls zersetzt werden, so dass zuletzt Chlormetall und freie unterchlorige Säure entstehen, sobald die Flüssigkeit bei mittler Temperatur erhalten wird. Erwärmt man die Auflösungen unterchlorigsaurer Salze mit einer Spur Kobaltoxyd, so wird Chlormetall gebildet und der Sauerstoff der unterchlorigen Säure in Freiheit gesetzt; leitet man Chlorgas in mit Kobaltoxyd versetzte Kalilauge oder Kalkmilch, die auf 60 bis 70° erhitzt sind, so erhält man eine regelmässige Entwicklung von Sauerstoffgas, ohne dass überhaupt Bildung von unterchloriger Säure erfolgt.

Löslichkeit.

Das Chlorgas ist in Wasser löslich und zwar wird es von diesem in reichlichster Menge bei einer Temperatur von 9 bis 10° aufgenommen. Von 9 bis herab zu 0° wird die Löslichkeit immer geringer und ebenso vermindert sie sich oberhalb 10°, so dass siedendes Wasser gar kein Chlor mehr zu absorbiren vermag. Nach den Bestimmungen von Schönfeld beträgt der Absorptionscoëfficient zwischen 11 und 41,5° = 3,0361 — 0,046196 t + 0,0001107 t^2; demnach verschluckt Wasser bei mittlerer Temperatur ohngefähr sein doppeltes Volumen Chlorgas.

Die Lösung des Chlorgases, das Chlorwasser, zeigt die Farbe, den Geruch, den Geschmack und die bleichende Wirkung des Gases. Es zersetzt sich allmählig, besonders im Lichte, in Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoffgas. Bei 0° scheidet es Krystalle eines festen Chlorhydrats, $Cl + 5 H_2 O$, aus, während der übrige Theil der Flüssigkeit zu chlorfreiem Eis erstarrt.

Als Absorptionsflüssigkeit für Chlor dient eine Auflösung von Kaliumhydroxyd.

Chlor verräth sich durch seinen Geruch und seine bleichende Wirkung sehr leicht. Namentlich vermag es Indigolösung sehr rasch zu entfärben. Eine mit Schwefelcyankalium versetzte Eisenoxydullösung wird durch die geringsten Mengen Chlor sofort geröthet, eine mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung erleidet durch dasselbe intensive Bläuung. Erkennung.

b. Chlorwasserstoff. H Cl.

Mol. Gew. 36,5. Vol. Gew. 18,25. Spec. Gew. 1,264. Litergewicht 1,6352 g. Proc. Zusammensetzung: 97,25 G. Th. Cl, 2,75 G. Th. H; Volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. H Cl = 1 Vol. Cl + 1 Vol. H.

Chlorwasserstoff bildet ein farbloses Gas von saurem, stechendem Geruch, saurem Geschmack und stark saurer Reaction. Es verbreitet an der Luft erstickende Nebel, ist völlig unathembar, wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane und bringt auf der Haut ein schmerzhaftes, juckendes Gefühl und Entzündung hervor. Es vermag weder selbst zu brennen, noch die Verbrennung zu unterhalten. Eigenschaften.

Unterwirft man das Chlorwasserstoffgas einem Druck von 30 bis 40 Atm., so verdichtet es sich zu einer farblosen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit, die bei einer Abkühlung auf — 110° noch nicht erstarrt

Chorwasserstoff ist ein sehr beständiges Gas und lässt sich durch fortgesetztes Durchschlagen electrischer Funken nur zum sehr kleinen Theil in seine Bestandtheile zerlegen. In der Glühhitze bleibt es fast unverändert nur bei 1500° erleidet es eine partielle Dissociation, die mit dem Sinken der Temperatur ihre Endschaft erreicht. Ist jedoch gleichzeitig Sauerstoff vorhanden, so wird der Wasserstoff oxydirt und Chlor in Freiheit gesetzt: $2 H Cl + O = H_2 O + 2 Cl$. Die Gegenwart von Platinschwamm vermag diese Zersetzung schon bei weit niedrigerer Temperatur, bei 121°, einzuleiten und ähnlich wirken andre Contractsubstanzen z. B. Kupfersulfat, welches die gleiche Zerlegung bei ohngefähr Zersetzungen und Umwandlungen.

400° bewirkt (Deacons Process). Metallsuperoxyde und Metallsäuren, wie Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Chromsäure, Uebermangansäure, treten ebenfalls einen Theil ihres Sauerstoffs an den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs ab und machen Chlor frei, während sich andrerseits Metallchlorid bildet: $Mn O_2 + 4 H Cl = Mn Cl_2 + 2 H_2 O + 2 Cl$. Metalloxyde und Metallhydroxyde setzen sich mit Chlorwasserstoff in Metallchlorid und Wasser um und können deshalb zur Entfernung des Chlorwasserstoffs aus Gasgemengen dienen, z. B. $Zn O + 2 H Cl = Zn Cl_2 + H_2 O$ oder $Ca H_2 O_2 + 2H Cl = Ca Cl_2 + 2 H_2 O$. Viele Metalle endlich zersetzen den Chlorwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur (Kalium, Natrium) oder bei der Erhitzung (Zink, Eisen) und zwar derart, dass das Chlor vom Metall gebunden, der Wasserstoff aber in Freiheit gesetzt wird: $K + H Cl = K Cl + H$.

Löslichkeit.

Vom Wasser wird das Chlorwasserstoffgas mit äusserster Begierde aufgenommen. Deshalb verbreitet dasselbe an feuchter Luft Nebel und bewirkt rasch die Schmelzung des Eises. Auch Krystallwasser haltende Salze, wie Magnesiumsulfat, Borax und besonders Glaubersalz, vermögen das Gas in reicher Menge zu verdichten. Die Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser erfolgt unter Wärmeentwickelung und das Product ist die wässrige Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure. Nach H. Deicke absorbirt 1 Vol. Wasser bei verschiedenen Temperaturen folgende Chlorwasserstoffmengen und liefert dabei

		Chlorwasserstoffsäure	
Temp.	Vol.	Spec. Gew.	Procentgehalt.
0°	525,2	1,2257	45,148 H Cl.
4°	494,7	1,2265	44,361 „
8°	480,3	1,2185	43,828 „
12°	471,3	1,2148	43,277 „
14°	462,4	1,2074	42,829 „
18°	451,2	1,2064	42,344 „
23°	435,0	1,2014	41,536 „

Die concentrirte wässrige Salzsäure raucht an der Luft und zeigt den Geruch des Gases und dessen saure Reaction, letztere noch bei grösster Verdünnung. Sie haucht bei gewöhnlicher Temperatur ununterbrochen Chlorwasserstoffgas aus, bis sie das spec. Gew. von 1,128 = 25,2 p. C. H Cl angenommen hat; beim Erwärmen verliert sie einen Theil des Gases noch rascher und wird deshalb durch Kochen schwächer, dagegen steigt das specif. Gew.

der verdünnten Salzsäure beim Abdampfen, bis in dem einen, wie dem andren Falle des spec. Gew. von 1,101 und ein Gehalt von 20,17 p. C H Cl. erreicht worden ist. Von diesem Punkte ab verdampfen Chlorwasserstoff und Wasser gemeinsam.

Auch Alkohol löst das Chlorwasserstoffgas und zwar absorbirt 1 Vol. desselben bei mittler Temperatur 327 Vol. H Cl.

Die wässrige Chlorwasserstoffsäure zeigt vollkommen die chemischen Wirkungen des Gases. Sie löst die wasserzersetzenden Metalle unter Entwicklung von Wasserstoffgas zu Chloriden, mit den Sulfiden derselben liefert sie, statt Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, mit Superoxyden entwickelt sie Chlor und mit Metalloxyden setzt sie sich in Chlorid und Wasser um.

Mit Salpetersäure bildet die Chlorwasserstoffsäure eine Mischung, die sich allmählig, besonders beim Erwärmen gelb färbt und Chloruntersalpetersäure $NOCl_2$ und Chlorsalpetrige Säure NOCl enthält, welche Verbindungen in höherer Temperatur in Stickoxyd und Chlor zerfallen. Demgemäss vermag diese Mischung, die Salpetersalzsäure oder das Königswasser, viele Metalle in Chloride überzuführen und selbst Gold und Platin zu lösen.

Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd sind die besten Absorptionsmittel für Chlorwasserstoffgas und ihre wässrigen Lösungen nehmen dasselbe mit äusserster Begierde auf, wie sie es denn auch dem Gemenge mit anderen, nicht dadurch absorbirbaren Gasen zu entziehen vermögen. Es werden dabei Kalium- beziehentlich Natriumchlorid gebildet. Mit Ammoniak tritt das Chlorwasserstoffgas zu Ammoniumchlorid zusammen: $HCl + H_3N = H_4NCl$. Treffen beide im Gaszustande zusammen, so bilden sich weisse Nebel (Salmiaknebel).

Die Salmiaknebel, welche auch entstehen, wenn man einen mit Ammoniakflüssigkeit benetzten Glasstab in ein salzsäurehaltiges Gasgemenge einführt, bilden ein gutes Mittel zum Nachweise des Chlorwasserstoffs. Mit grosser Sicherheit lässt sich derselbe ferner erkennen, wenn man in seine wässrige oder alkalische Lösung, nach dem Ansäuern derselben mit reiner Salpetersäure, eine Auflösung, von salpetersaurem Silber bringt, welche auch bei sehr grosser Verdünnung einen weissen, käsigen Niederschlag giebt, der sich am Lichte violett färbt, in verdünnter Salpetersäure nicht, dagegen in Ammoniak oder Cyankalium leicht löslich ist und beim Erhitzen ohne Zersetzung schmilzt. Erkennung.

c. Cyan. $CN = Cy$.

Im freien Zustande Dicyan $\left\{\begin{matrix} CN \\ CN \end{matrix}\right. = C_2 N_2$.

Mol. Gew. 52; Vol. Gew. 26; Spec. Gew. 1,8026; Litergewicht 2,3296. Proc. Zusammensetzung: 46,15 G. Th. C, 53,85 G. Th. N; Volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $C_2 N_2$ = 2 Vol. C + 2 Vol. N.

Eigenschaften.

Cyangas ist farblos und neutral, besitzt einen an Blausäure erinnernden, zugleich aber sehr stechenden Geruch und lässt sich eben so leicht verflüssigen, wie die schweflige Säure. Bei 20° sind 4, bei 0° 1½ Atm. Ueberdruck nöthig, um das Cyan zu condensiren. Bei — 20° hält es sich auch unter gewöhnlichem Luftdruck dauernd flüssig; sinkt die Temperatur bis fast zum Erstarrungspunkte des Quecksilbers, so wird es fest. Das verdichtete Cyan lässt sich wochenlang unverändert aufbewahren. (A. W. Hofmann.)

In tropfbarem Zustande ist das Cyan wasserhell und sehr dünnflüssig, sein spec. Gew. beträgt 0,866. Das feste Cyan scheint dieselbe Dichte zu besitzen; es bildet eine strahlige eisähnliche Masse, die bei — 34,4° schmilzt.

In chemischer Hinsicht verhält sich das Cyan ganz wie ein Halogen und tritt mit mehreren Metallen direct zu Cyanmetallen, Cyaniden, zusammen, so mit Kalium, welches beim Erhitzen darin mit rothem Lichte zu Cyankalium verbrennt.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Lässt man dauernd electrische Funken durch das Cyangas schlagen, so erfolgt Abscheidung von Kohle, ohne dass das Volumen sich ändert. Es verwandelt sich allmählig 1 Vol. Cyangas in 1 Vol. Stickstoff. Diese Zersetzung in hoher Temperatur tritt nicht ein, wenn das Cyan mit Wasserstoff verdünnt worden ist.

Cyangas lässt sich in Luft oder Sauerstoff leicht entzünden und brennt mit kermesinrother Flamme zu Kohlensäure und Stickstoff: $C N + 2 O = CO_2 + N$. Mit dem zweifachen Volumen Sauerstoff giebt es ein explosives Gemenge, welches bei Annäherung einer Flamme zu 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff verbrennt, so dass also das Volumen nach der Verpuffung ebensoviel beträgt, wie vorher. Platinschwamm vermag die Vereinigung beider Gase nicht, oder doch nur beim Erwärmen zu bewirken, dagegen führt er die Verbrennung des Cyans herbei, wenn man dieses, ausser mit dem doppelten Volumen Sauerstoff, auch noch mit etwas Knallgas gemengt hat. Gleichzeitig beobachtet man dann die Entstehung von salpetriger Säure.

Leitet man das Cyangas durch eine glühende Schicht Kupferoxyd, so verbrennt es ebenfalls zu Kohlensäure und Stickstoff. In gleicher Weise vermag es auch andern Schwermetalloxyden den Sauerstoff zu entziehen. Dagegen giebt es beim Erhitzen mit Alkalien ein geschmolzenes Gemisch von Cyanmetall und cyansaurem Salz.

Auch in gelöstem Zustande erleidet das Cyan allmählig Zersetzung Die anfänglich farblose Lösung färbt sich in einigen Tagen gelb, dann braun und setzt braune Flocken von Azulmsäure ab, während ihr stechender Geruch demjenigen der Blausäure Platz macht. Ausser Cyanwasserstoff bilden sich noch andere Zersetzungsproducte, wie Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff. Langsamer als die wässrige, zersetzt sich die alkoholische Lösung, noch langsamer die ätherische, welche sich lange ohne Veränderung aufbewahren lässt. Beim Einleiten von Cyangas in wässrige Chlorwasserstoffsäure wird nach Schmitt und Glatz Oxamid gebildet, während eine alkoholische Lösung des Chlorwasserstoffgases nach Volhard damit Oxalsäure, Aethyläther und Chloräthyl liefert.

Das Cyan ist in reinem Wasser löslich und zwar nimmt 1 Vol. desselben bei 20° 4,5 Vol. des Gases auf und erhält dadurch den stechenden Geruch und Geschmack desselben. Beim Erwärmen wird das Gas wieder ausgetrieben. Die Lösung erleidet unter Bräunung allmählige Zersetzung (s. o.). Minder löslich ist das Cyan in Brunnenwasser, selbst wenn dieses nur geringe Mengen anorganischer Substanzen enthält. Alkohol löst das Gas reichlich; 1 Vol. nimmt 20 Vol. desselben auf. Auch Aether und ätherische Oele vermögen es in gewissem Grade zu lösen. Löslichkeit.

Wässriges Ammoniak absorbirt das Cyangas sehr reichlich und giebt damit eine braungefärbte Flüssigkeit, die Azulmsäure, Blausäure, Oxalsäure und Harnstoff enthält. Kalilauge löst das Cyan unter Bildung von Cyankalium und cyansaurem Kalium ebenfalls unter Bräunung der Flüssigkeit durch Ausscheidung einer paracyanartigen Substanz. Sie ist das zweckmässigste Absorptionsmittel für dieses Gas.

d. Cyanwasserstoff. H CN = H Cy.

Mol. Gew. 27; Vol. Gew. 13,5; Spec. Gew. 0,9359; Litergewicht 1,2096 g. Proc. Zusammensetzung: 44,45 G. Th. C, 51,85 G. Th. N, 3,70 G. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. HCN = 1 Vol. H + 1 Vol. C N = 1 Vol. H + 1 Vol. C + 1 Vol. N.

Das Cyanwasserstoffgas oder die gasförmige Blausäure ist farblos, besitzt starken Bittermandelgeruch, erregt beim Einathmen Eigenschaften.

Husten, Schwindel und Kopfweh und bewirkt den Tod, welcher um so rascher eintritt, je reiner das Gas war. Es zeigt saure Reaction, verursacht jedoch nur vorübergehende. Röthung des blauen Lackmuspapiers.

Cyanwasserstoff ist leicht zu einer farblosen, höchst giftigen Flüssigkeit von betäubendem Bittermandelgeruch verdichtbar, die ein specif. Gewicht von 0,697 zeigt und bei 26,5° siedet. Dieselbe verdunstet schon weit unter ihrem Siedepunkte und bewirkt dabei eine beträchtliche Vermehrung des Luftvolumens, in welchem die Verdunstung stattfindet. Bei — 15° erstarrt die flüssige Blausäure zu einer fasrigen Krystallmasse und unter Umständen vermag schon die eigne Verdunstungskälte die Erstarrung zu bewirken.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Das Cyanwasserstoffgas wird beim Durchleiten durch eine glühende Röhre oder unter Einwirkung des Funkenstroms nur schwierig und unvollkommen zersetzt. An der Luft oder in Berührung mit Sauerstoff lässt es sich durch flammende Körper entzünden und verbrennt mit weisser Flamme zu Kohlensäure, Wasser und Stickstoff: $2\,HCN + 5\,O = H_2O + 2\,CO_2 + 2\,N$. Ausserdem entstehen dabei geringe Mengen Salpetersäure. Mit Sauerstoffgas giebt Cyanwasserstoff ein Gemenge, welches mit Heftigkeit verpufft, wenn man es durch den electrischen Funken oder eine Flamme zur Entzündung bringt. Dabei erfordern 2 Vol. Cyanwasserstoff 2,5 Vol. Sauerstoff und geben 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff; die fehlenden 1,5 Vol. entsprechen dem aus aus 1 Vol. Wasserstoff und 0,5 Vol. Sauerstoff entstandenen Wasser. Auch beim Durchleiten des Gases durch glühendes Kupferoxyd erhält man, ausser Wasser, 2 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Stickstoff.

Starke Säuren, namentlich Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zersetzen in concentrirtem Zustande den Cyanwasserstoff unter Bildung von Ameisensäure und Ammoniak und ähnlich vermögen Alkalien zu wirken. Bleisuperoxyd zerlegt die gasförmige Blausäure in Cyanblei, Wasser und Cyan: $4\,HCN + PbO_2 = Pb(CN)_2 + 2\,H_2O + 2\,CN$; ähnlich verhält sich Mangansuperoxyd, welches das mit Wasserstoff gemischte Cyanwasserstoffgas völlig absorbirt, ohne dass sich dabei die Entstehung freien Cyans bemerkbar macht. Erhitzt man Kalium in Cyanwasserstoffgas, so wird Cyankalium gebildet und Wasserstoff in Freiheit gesetzt; leitet man das Gas über glühenden feinen Eisendraht, so entstehen Stickstoff und Wasserstoff zu gleichen

Maassen, während der freiwerdende Kohlenstoff sich theils mit dem Eisen verbindet, theils in amorphem Zustande ausscheidet.

Die wässrige Lösung der Blausäure zersetzt sich freiwillig unter Abscheidung eines braunen Körpers, der Paracyan oder Azulmsäure zu sein scheint. Einwirkung von Licht befördert, Gegenwart von Mineralsäuren verzögert die Zersetzung. Ausserdem ist dieselbe sehr von der Concentration abhängig, mit derselben wächst auch die Zersetzbarkeit

Cyanwasserstoff ist im gasförmigen, wie im tropfbarflüssigen Zustande in jedem Verhältniss in Wasser löslich und giebt damit die wässrige Blausäure. Dieselbe röthet Lackmus nicht und zeigt den Geruch und Geschmack, sowie die giftigen Wirkungen des Gases nur in entsprechend verringertem Grade. Die wässrige Blausäure besitzt um so höheres specif. Gewicht und gefriert um so leichter, je mehr ihr Wassergehalt beträgt. Auch im Alkohol ist Cyanwasserstoff in jedem Verhältniss löslich. Löslichkeit.

Mit mehreren Metalloxyden tritt der Cyanwasserstoff unter Bildung von Wasser zu Cyanmetallen zusammen. Eine Auflösung von Kaliumhydroxyd absorbirt ihn leicht und vollständig unter Bildung von Cyankalium und Verschwinden des Blausäuregeruchs. Die Cyanide der Alkalimetalle werden durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, unter Entwicklung von Blausäure zersetzt; an der Luft geglüht, oder mit leicht reducirbaren Metalloxyden, z. B. Bleioxyd, erhitzt, verwandeln sie sich in cyansaure Salze, beim Erhitzen mit Schwefel oder Schwefelmetallen geben sie sulfocyansaure Salze. Die Cyanide der Schwermetalle zerfallen in der Glühhitze in Metalle und Cyangas oder in Kohlenstoffmetall und Stickstoff.

Die Cyanmetalle sind im Allgemeinen durch die Neigung ausgezeichnet, Doppelcyanide zu bilden, in welchen man häufig das Vorhandensein neuer Radicale anzunehmen hat und deren Verhalten in vieler Hinsicht von demjenigen der einfachen Cyanide abweicht

Die Cyanwasserstoffsäure ist leicht durch den ihr eignen Geruch erkennbar, doch kann derselbe durch das Vorhandensein andrer Gase verdeckt werden. Sie lässt sich jedoch in Gasgemischen mit grosser Sicherheit durch die sogenannte Guajacreaction entdecken. Man tränkt Filtrirpapier mit einer frisch bereiteten Lösung von 5 Thl. Guajacharz in 100 Thl. Alkohol, benetzt dasselbe nach dem Verdunsten des Alkohols mit Kupfervitriollösung von ¼ p. C Salzgehalt und bringt dasselbe dann in Erkennung.

das auf Blausäure zu untersuchende Gasgemenge. Das Vorhandensein der geringsten Spur Cyanwasserstoff bewirkt dann Bläuung des Papiers.

In den Auflösungen der Blausäure und der Cyanalkalimetalle bewirkt salpetersaures Silber eine weisse, käsige Fällung von Cyansilber, welche in Cyankalium leicht, in Ammoniak schwieriger, in Salpetersäure nicht löslich ist. Der Niederschlag unterscheidet sich vom Chlorsilber dadurch, dass er sich beim Glühen in Silber verwandelt, dem etwas Paracyansilber beigemengt ist.

Fügt man zu einer Lösung von Blausäure oder Cyankalium Eisenvitriol und einen Tropfen Eisenchlorid, macht hierauf, wenn nöthig, mit Kalilauge alkalisch, erwärmt gelinde und säuert dann mit Chlorwasserstoffsäure an, so erhält man eine Ausscheidung von tiefblauem Eisencyanürcyanid (Berlinerblau). War nur wenig Cyanwasserstoff vorhanden, so ist die Flüssigkeit anfänglich nur grün gefärbt, setzt aber bei hinlänglichem Stehen den blauen Niederschlag ab.

Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit Schwefelammonium bis zur eintretenden Gelbfärbung versetzt, hierauf Ammoniak oder besser (Almén) einen Tropfen Natronlauge zufügt und nun so lange erwärmt, bis das überschüssige Schwefelammonium verflüchtigt und die Lösung wieder farblos geworden ist, so bildet sich sulfocyansaures Ammonium, beziehentlich Natrium, welches nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Eisenchlorid die characteristische blutrothe Färbung giebt.

e. Schwefelwasserstoff. H_2S

Mol. Gew. 34; Vol. Gew. 17: Spec. Gew. 1,1749. Litergewicht 1,5232 g.; Proc. Zusammensetzung: 94,12 G. Th. S, 5,88 G. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. H_2S = 2 Vol. H + 1 Vol. S.

Eigenschaften.

Der Schwefelwasserstoff ist in allen Aggregatzuständen bekannt und bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, welches Lackmus vorübergehend röthet und unangenehm, nach faulen Eiern, riecht. Eingeathmet wirkt dieses Gas giftig und bringt schon in starker Verdünnung mit Luft Ohnmachten und Asphyxie hervor. Durch starke Kälte und Druck lässt es sich zu einer bereits bei $-61{,}8^0$ siedenden Flüssigkeit verdichten, die bei -85^0 zur weissen, krystallinischen, durchscheinenden Masse erstarrt.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Schwefelwasserstoffgas durch eine glühende Röhre geleitet, oder dem electrischen Funkenstrom ausgesetzt, zerfällt in seine Bestandtheile, ohne dass sich dabei das Volumen verändert.

Schwefelwasserstoff unterhält das Verbrennen andrer Körper nicht, ist aber selbst sehr brennbar und bei Gegenwart von Sauerstoff leicht entzündlich. Die Flamme des brennenden Gases zeigt blaue Farbe, die Verbrennungsproducte sind bei hinlänglichem Sauerstoffzutritt Wasser und schweflige Säure: $H_2S + 3O = H_2O + SO_2$; mangelt es dagegen an Sauerstoff, so erstreckt sich die Oxydation vorzugsweise auf den Wasserstoffgehalt des Gases, während der darin enthaltene Schwefel elementar und in sehr zarter Zertheilung zur Abscheidung gelangt: $H_2S + O = H_2O + S$. Es kann indessen diese Schwefelabscheidung auch bei hinlänglichem Sauerstoffzutritt erfolgen, so z. B. wenn die Flamme Abkühlung erfährt oder wenn man das Schwefelwasserstoffgas vor seiner Entzündung mit einer beträchtlichen Menge irgend eines *nicht*brennbaren Gases verdünnt hatte.

Führt man den zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffgases erforderlichen Sauerstoff nicht allmählig zu, sondern mengt man ihn dem Gase vor seiner Entzündung bei, so erhält man ein sehr leicht entflammbares, mit Verpuffung abbrennendes Gemisch, welches ebenfalls, je nach der vorhandenen Sauerstoffmenge, ohne oder mit Schwefelabscheidung verbrennt. 1 Vol. Schwefelwasserstoff erfordert zur vollständigen Verbrennung 1,5 Vol. Sauerstoff und liefert damit 1 Vol. schwefligsaures Gas, welches zum Theil von dem entstandenen Wasser absorbirt wird: mengt man dagegen 1 Vol. Schwefelwasserstoff mit nur $^1/_2$ Vol. Sauerstoff, so reicht dieser eben zur Oxydation des darin enthaltenen Wasserstoffs aus und der Schwefel wird elementar abgeschieden. Man erhält also dann kein gasförmiges Verbrennungsproduct. Aehnlich verhalten sich Gemenge von Schwefelwasserstoff und Luft in verschiedenen Verhältnissen. Feinzertheiltes Platin bewirkt die Vereinigung von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff nur beim Erhitzen auf 100°, oder bei der gleichzeitigen Anwesenheit von freiem Wasserstoffgas. Der Schwefel kommt hierbei ebenfalls zur Ausscheidung und bewirkt eine Verstopfung der Poren des Platinschwammes, wodurch dieser bald unwirksam wird.

Auch sauerstoffhaltige Körper äussern ihren oxydirenden Einfluss gewöhnlich zunächst auf den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases. Schwefelsäureanhydrid giebt damit sofort Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel, welcher letztere sich in der überschüssigen Säure mit blauer Farbe löst: $2SO_3 + H_2S = H_2SO_4 + SO_2 + S$; rauchende Schwefelsäure hat ähnliche Wirkung, englische Schwefelsäure von 66°, ja selbst von 60°,

bewirkt die Umsetzung langsamer und ohne Blaufärbung, sondern unter Absetzen des Schwefels in feinzertheiltem Zustande. Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wirken bei Abwesenheit von Wasser nicht aufeinander; ist dieses zugegen, so setzen sie sich allmählig zu Pentathionsäure, Schwefel und Wasser um: $5\,SO_2 + 5\,H_2S = H_2S_5O_6 + 4\,H_2O + 5\,S$. Concentrirte Salpetersäure und besonders Untersalpetersäure (also auch rauchende Salpetersäure) scheiden aus Schwefelwasserstoff sofort Schwefel ab, Stickoxyd dagegen ist ohne Wirkung.

Die Lösungen der Chromsäure, der Uebermangansäure, des Eisenoxyds, des Chlors, Broms, Jods und der Sauerstoffsäuren dieser Salzbilder bewirken sofortige Zersetzung des Schwefelwasserstoffs unter Ausscheidung des Schwefels, welcher bei Gegenwart eines Ueberschusses der gedachten Halogene schliesslich auch angegriffen und ganz oder theilweise in Schwefelsäure umgewandelt wird.

Metalle entziehen dem Schwefelwasserstoff den Schwefel, sobald ihre Verwandtschaft zu demselben diejenige des Wasserstoffs überwiegt. Kalium und Natrium bilden bei gewöhnlicher Temperatur damit Hydrosulfid und Wasserstoff: $K + H_2S = KHS + H$; Zinn oder Cadmium, darin geschmolzen, machen sämmtlichen Wasserstoff frei und verwandeln sich in Schwefelmetalle; Aluminium und Magnesium sind auch bei Weissglühhitze ohne Wirkung, Kupfer und Silber erleiden nur dann Schwefelung, wenn gleichzeitig Sauerstoff vorhanden ist, der mit dem Wasserstoff in Verbindung tritt. Ein Gemenge von Schwefelwasserstoff und Luft oder Sauerstoff vermag sich demgemäss beim Ueberleiten über pulverförmiges Kupfer bis zum Glühen zu erhitzen, wobei Kupfersulfür und Wasser entstehen: $2\,Cu + H_2S + O = Cu_2S + H_2O$.

Viele Metalloxyde verdichten den Schwefelwasserstoff, indem sie sich damit in Schwefelmetall und Wasser umsetzen. Die Superoxyde des Mangan's, Blei's, Thallium's und Silber's erglühen im Schwefelwasserstoffgase, Bariumsuperoxyd, Nickeloxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd bewirken die Oxydation unter Erwärmung, aber ohne Feuerscheinung. Aehnliche Wirkung haben viele sauerstoffreiche Salze, z. B. die Bromate des Silbers und Quecksilbers, das Chlorat des Silbers, die Chromate des Kupfers und Wismuths, die Jodate des Chroms, Eisens, Urans und Wismuths, das Permanganat des Silbers.

Den Sauerstoffverbindungen der Metalle ähnlich, wirken die Chloride, die sich bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur

in Schwefelmetall und Chlorwasserstoff umsetzen. Besonders energisch wirkt Chlorblei, welches mit Schwefelwasserstoff in's Glühen geräth: $Pb\,Cl_2 + H_2\,S = Pb\,S + 2\,H\,Cl$.

Die Lösungen der Sauerstoff- oder Haloidsalze vieler Metalle werden durch Schwefelwasserstoff gefällt, indem sich Schwefelmetall abscheidet, welches zumeist durch eine charakteristische Farbe ausgezeichnet ist. So erscheinen die durch Fällung erhaltenen Sulfide von

Blei	schwarz,
Wismuth	schwarzbraun,
Quecksilber . . .	schwarz,
Silber	schwarz,
Kupfer	schwarzbraun,
Cadmium	gelb,
Gold	schwarzbraun,
Platin	schwarzbraun,
Zinn (Oxydul) . .	braun,
Zinn (Oxyd) . . .	gelb,
Antimon	orange,
Arsen	gelb.

Gegenwart freier Säuren verhindert die Ausfällung mancher, insbesondere der sogenannten wasserzersetzenden Metalle, aus ihrer Lösung durch Schwefelwasserstoff. Stumpft man aber die freie Säure durch Zusatz eines Alkali's ab, oder verwendet man ammoniakalische Lösungen, so erfolgt ebenfalls Ueberführung in unlösliches Schwefelmetall, welches sich als gefärbter Niederschlag abscheidet. So wird gefällt die Lösung von

Zink	weiss,
Mangan . .	fleischroth,
Eisen . . .	schwarz,
Kobalt . . .	schwarz,
Nickel . . .	schwarz.

Manche Metalle lassen sich durch Schwefelwasserstoff auf nassem Wege überhaupt nicht in Sulfide überführen, wie z. B. Aluminium und Chrom; dasselbe gilt auch von den Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle, die, mit Ausnahme einiger weniger, durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden, während ihre löslichen Hydroxyde das Schwefelwasserstoffgas absorbiren und damit zu ebenfalls löslichen Sulfiden oder Hydrosulfiden zusammentreten.

Löslichkeit. Schwefelwasserstoff ist ein lösliches Gas und zwar absorbirt Wasser von mittler Temperatur ohngefähr sein dreifaches Volumen desselben. Nach Schönfeld nimmt 1 Vol. Wasser bei

0°	4,37	Vol.	H_2S
5°	3,96	„	„
10°	3,58	„	„
15°	3,23	„	„
20°	2,90	„	„

auf und nach den Untersuchungen von Bunsen und Schönfeld beträgt die Absorption zwischen 2 und 43,3° bei t° für 1 Vol. Wasser = 4,3706 – 0,083687 t + 0,0005213 t^2 Vol. H_2S.

Das mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Wasser (Schwefelwasserstoffwasser) zeigt den Geruch und die Reactionen des Gases, sowie einen süsslich faden Geschmack. Beim Erhitzen entwickelt es das aufgenommene Gas wieder, an der Luft trübt es sich allmählig unter Schwefelabscheidung: $H_2S + O = H_2O + S$.

Auch Alkohol vermag den Schwefelwasserstoff aufzunehmen; 1 Volumen desselben absorbirt zwischen 1 und 22° bei t° = 17,891 – 0,65598 t + 0,00661 t^2 Vol. H_2S (Carius). Dies entspricht bei mittler Temperatur ohngefähr dem fünffachen Volumen des Alkohols.

Mit der grössten Begierde und unter Wärmeentwicklung wird Schwefelwasserstoff von den Lösungen der Hydroxyde der Alkalimetalle aufgenommen, die dadurch in lösliche Sulfide oder Hydrosulfide übergehen. Es sind deshalb Kali- und Natronlauge die geeignetsten Mittel zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Gasgemengen auf dem Wege der Absorption. Aus den entstandenen Lösungen lässt sich der Schwefelwasserstoff durch Säurezusatz wieder frei machen und selbst schwache Säuren, wie Kohlensäure, bewirken diese Zerlegung. Enthalten die Lösungen höhere Schwefungsstufen, oder unterschwefligsaure Salze, so entsteht gleichzeitig eine milchige Trübung, die Folge von Schwefelausscheidung.

Unter dem Einfluss von Sauerstoff gehen die Lösungen der Sulfide der Alkalimetalle allmählig in solche von unterschwefligsauren Salzen über.

Erkennung. Tritt Schwefelwasserstoff in irgendwie erheblicher Menge gasförmig auf, so verräth er sich schon durch seinen Geruch. Sicherer erkennt man ihn durch Einführung eines Streifens sog. Bleipapiers in das zu untersuchende Gasgemenge, welches sich beim Vorhandensein der geringsten Mengen Schwefelwasserstoff mit

einem braunschwarzen, glänzenden Häutchen von Schwefelblei überzieht.

Befindet sich Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung, so verwendet man als Reagens alkalische Bleilösung, die darin eine Braunfärbung, oder einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelblei hervorbringt; fast eben so empfindlich ist eine frisch bereitete Auflösung von Nitroprussidnatrium, welche Flüssigkeiten, die lösliche Schwefelmetalle enthalten, eine prächtig rothviolette Färbung ertheilt.

f. **Fluorsilicium.** $Si F_4$.

Mol. Gew. 104; Vol. Gew. 52; Spec. Gew. 3,603. Litergewicht 4,6592 g.; proc. Zusammensetzung: 26,92 Gew. Th. Si, 73,08 Gew. Th. F; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $Si F_4$ = 1 Vol. Si + 4 Vol. F.

Eigenschaften.

Das Fluorsilicium ist ein farbloses Gas von stechend saurem Geruch und Geschmack und saurer Reaction, die selbst dann hervortritt, wenn man es auf stark getrocknetes Lackmuspapier einwirken lässt. Es ist coërcibel, doch bedarf es einer Abkühlung auf $-106°$, bei gleichzeitigem Druck von 9 Atm., um es zu einer farblosen, höchst beweglichen Flüssigkeit zu verdichten.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Das Fluorsilicium ist weder brennbar, noch vermag es das Verbrennen und das Athmen zu unterhalten. Es ist auch in hoher Temperatur beständig, doch vermag es in der Glühhitze seinen Fluorgehalt an manche Metalle, z. B. Kalium, Natrium, Eisen abzutreten, wobei Silicium in Freiheit gesetzt und als braunes, amorphes Pulver abgeschieden wird.

Auf Glas ist es ohne Wirkung. Viele Metalloxyde und Hydroxyde nehmen das Fluorsilicium unter Bildung von Fluormetall und Silicat auf: $Si F_4 + 4 CaO = Ca_2 Si O_4 + 2 Ca F_2$, auch mit manchen Fluormetallen vermag es sich zu verbinden und mit Ammoniakgas tritt es zu einem weissen sublimirbaren Körper zusammen.

An feuchter Luft verbreitet das Gas starke Nebel, indem es sich mit deren Wassergehalt zersetzt; dieselbe Zersetzung erleidet es beim Einleiten in flüssiges Wasser, wobei sich voluminöse gallertartige Kieselsäure abscheidet, während eine neue Verbindung, die Kieselfluorwasserstoffsäure, entsteht und im Wasser gelöst bleibt: $3 Si F_4 + 4 H_2 O = H_4 Si O_4 + 2 (HF)_2 Si F_4$. Dieses Verhalten ist überaus characteristisch für das Fluorsilicum.

Löslichkeit.

Das Fluorsiliciumgas wird unter Zersetzung vollkommen von Wasser aufgenommen. Auch Kaliumhydroxyd in wässriger

Lösung absorbirt das Gas leicht und in reichlicher Menge unter Bildung von Kieselfluorkalium und kieselsaurem Kalium. In concentrirter Salpetersäure löst sich Fluorsilicium zu einer an der Luft rauchenden Flüssigkeit, aus welcher bei Wasserzusatz keine Kieselsäure abgeschieden wird.

Erkennung. Die Abscheidung von Kieselsäure beim Zusammentreffen von Fluorsilicium mit Wasser ist für dieses Gas so kennzeichnend, dass sie ein untrügliches Erkennungsmittel für dasselbe bildet. Behufs genauer Feststellung untersucht man sowohl Niederschlag, wie Flüssigkeit, nachdem man beide durch Filtration getrennt hat: der Niederschlag wird nach dem Trocknen vor dem Löthrohr in der Phosphorsalzperle behandelt, in welcher er sich, falls er wirklich Kieselsäure ist, nicht löst, sondern als trübe Masse darin umherschwimmt (Kieselskelett); das Filtrat, welches Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, giebt mit Chlorbarium einen krystallinischen, mit Chlorkalium einen durchscheinend gelatinösen, farbenspielenden Niederschlag von Kieselfluormetall.

g. Schweflige Säure. SO_2.

Mol. Gew. 64; Vol. Gew. 32; Spec. Gew. 2,217. Litergewicht 2,8672 g.: proc. Zusammensetzung: 50,0 Gew. Th. S, 50,0 Gew. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. SO_2 = 1 Vol. S + 2 Vol. O.

Eigenschaften. Unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ist die schweflige Säure ein farbloses Gas von stechendem, erstickendem Geruch, saurem, etwas schrumpfendem Geschmack und saurer Reaction, welches auf manche organische Farbstoffe bleichend wirkt. Es röthet Lackmus und entfärbt Fernambuk, Veilchen, Rosen u. a. m.

Die schweflige Säure ist vollkommen unathembar, wirkt nachtheilig auf die Respirationsorgane, bewirkt anfänglich heftigen Husten, zuletzt Erstickung, selbst dann wenn sie durch andre Gase stark verdünnt ist. Sie ist ferner von verheerender Wirkung auf die Vegetation und vermag bei fortgesetztem und massigem Auftreten Fluren zu vernichten und Wälder zum Absterben zu bringen. Ganz besonders empfindlich ist das Nadelholz dagegen, da dasselbe seine Blätter (Nadeln) im Herbste nicht vollkommen verliert. Das Laubholz wird zwar kaum minder angegriffen; aber das kranke Laub fällt alljährlich ab und verjüngt sich mit jedem Frühjahr wieder, wobei der Baum aufs Neue zur Kraft gelangt. Die schädliche Wirkung der schwefligen Säure auf die Vegetation macht sich besonders dann bemerklich, wenn gleichzeitig feuchte

atmosphärische Niederschläge erfolgen. Das Laub erhält dann einzelne gelbe Flecken, die sich immer weiter ausbreiten und endlich das Blatt zum völligen Vergilben und Verschrumpfen bringen Beim Nadelholz werden die Nadeln vom Stamme aus nach den Spitzen der Zweige hin allmählig gelb und fallen ab, so dass der Ast schliesslich dürr und braun erscheint. Im kommenden Frühjahr treibt er zwar wieder frische Spitzen (Maien), aber diese Triebkraft nimmt von Jahr zu Jahr ab, die maigrünen Knospen werden immer kleiner und dürftiger und endlich bleiben sie ganz aus. Dann beginnt sich die Rinde vom Baum zu lösen und nach ihrem Abfallen steht der Stamm nackt und kahl, völlig abgestorben, da. Schafft man rechtzeitig Abhülfe, beseitigt man die schweflige Säure, so lange der Baum noch Spuren von Triebkraft zeigt und bevor die Rinde zu bersten beginnt, so lässt er sich in's Leben zurückrufen und vermag sich im Laufe einiger Jahre vollkommen wieder zu erholen.

Durch Kälte oder Druck lässt sich die schweflige Säure verdichten und bildet dann eine farblose dünne Flüssigkeit von 1.491 Sp. G., die bei —10,5° siedet, bei —76,1° zu einem weissen Schnee erstarrt.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Die schweflge Säure ist weder brennbar, noch vermag sie die Verbrennung zu unterhalten; sie giebt deshalb mit keinem andren Gase ein explosives Gemisch. Durch den electrischen Funkenstrom oder bei Erhitzung auf etwa 1200° zerfällt sie in Schwefel und Schwefelsäureanhydrid ($3\,SO_2 = 2\,SO_3 + S$) und zwar wird diese Zersetzung durch Druck oder das Vorhandensein von Wasser wesentlich befördert, in letzterem Falle unter Bildung von Schwefelsäure. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkalien oder alkalischen Schwefelmetallen findet die Schwefelsäurebildung schon unter 400° statt.

Wasserstoff oder Kohle reduciren die schweflige Säure in der Glühhitze zu Schwefel unter Bildung von Wasser, beziehentlich Kohlensäure; ähnliche Wirkung äussern manche Metalle, wobei sich Metalloxyde und Schwefelmetalle bilden. Mit Phosphorwasserstoff setzt sich die schweflige Säure in Wasser und Schwefelphosphor um; Schwefelwasserstoff wirkt bei völliger Abwesenheit von Wasser nicht ein, bei Gegenwart desselben bilden sich Pentathionsäure, Wasser und Schwefel (s. Schwefelwasserstoff). Steigt indessen die Temperatur über 400°, so können beide Gase auch im feuchten Zustande nebeneinander bestehen. Chlorwasserstoff und schweflige Säure vermögen sich in trocknem Zustande

derart umzusetzen, dass Wasser, Schwefel und Chlor entstehen ($4\,HCl + SO_2 = 2\,H_2O + S + 4\,Cl$); bei Gegenwart von Wasser wirken sie nicht aufeinander. Jodwasserstoff zeigt analoges Verhalten.

Schweflige Säure lässt sich bei Abwesenheit von Wasser mit Sauerstoff zu Schwefelsäureanhydrid verbinden, jedoch nur bei gleichzeitiger Einwirkung sogenannter Contactsubstanzen und Anwendung gelinder Glühhitze. Ein Gemenge von schwefligsaurem Gase und Sauerstoff oder Luft vermag beim Ueberleiten über schwachglühende Quarz- oder Ziegelstücken, Porzellanscherben, indifferente Metalloxyde (Eisenoxyd, Chromoxyd, Kupferoxyd) schon beträchtliche Mengen Schwefelsäureanhydrid zu bilden, weitaus kräftiger aber wirken feinzertheilte Edelmetalle, namentlich Platin und Iridium an sich oder auf Asbest übertragen (platinirter Asbest). Die Vereinigung ist eine nahezu vollständige, wenn schweflige Säure und Sauerstoff im richtigen atomistischen Verhältnisse, $1\,SO_2 : 1\,O$, angewendet werden und die Wirkung der Contactsubstanz vermindert sich in dem Maasse, in dem die Verdünnung des Gemenges durch andere indifferente Gase zunimmt.[1])

Die Superoxyde mehrerer Metalle sind sehr geneigt, einen Theil ihres Sauerstoffs an die schweflige Säure abzutreten und damit Sulfat zu bilden; so nimmt Bleisuperoxyd dieselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erglühen auf: $PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$.

Bei Gegenwart von Wasser vereinigen sich schweflige Säure und Sauerstoff allmählig von selbst zu Schwefelsäure: $SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$. Leitet man das feuchte Gemenge beider Gase über schwachglühendes feinzertheiltes Platin oder platinirten Asbest, so wird fast sämmtliche schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt. Die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure erfolgt ferner bei Gegenwart von Wasser sehr leicht durch salpetrige Säure und Untersalpetersäure, die dabei zu Stickoxyd reducirt werden: $SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,NO$ und $SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$. Da das Stickoxyd beim Zusammentreffen mit Sauerstoff sich sofort wieder in Untersalpetersäure verwandelt, so ist es im Stande, den atmosphärischen Sauerstoff an die schweflige Säure zu übertragen und spielt in Folge dessen eine wichtige Rolle bei der Schwefelsäurefabrikation.

---

[1]) Vergl. Dingl. polyt. Journal 218, p. 128, sowie ferner: Plattner, die metallurgischen Röstprocesse, 339 und F. Reich, die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauchs bei den fiscalischen Hüttenwerken zu Freiberg p. 15.

Mit vielen Metalloxyden und Hydroxyden tritt die schweflige Säure zu schwefligsauren Salzen (Sulfiten) zusammen und zwar bildet sie als dihydrische Säure zwei Reihen von Salzen neutrale, $M'_2 SO_3$, und saure, $M' H SO_3$. Diese Salze, wie auch die wässrige Lösung der schwefligen Säure, äussern auf gewisse vegetabilische und animalische Farbstoffe bleichende Wirkung und entfärben z. B. viele Blumenfarbstoffe, Stroh, Holz, Seide, Wolle u. a. m. Sie zeichen sich aus durch ein bedeutendes Reductionsvermögen und entfärben demgemäss das übermangansaure Kalium, fällen aus seleniger Säure rothes Selen, aus telluriger Säure schwarzes Tellur, aus Goldlösung braunes, amorphes Gold und reduciren auch Silber- und Quecksilbersalze, obwohl langsamer. Versetzt man die Lösung eines schwefligsauren Salzes mit einer stärkeren Säure, so wird schweflige Säure in Gasgestalt entwickelt.

Wasserstoff in statu nascendi vermag die schweflige Säure in Schwefelwasserstoff überzuführen. Behandelt man ein schwefligsaures Salz oder wässrige schweflige Säure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt eine Umsetzung nach der Gleichung: $SO_2 + 3\ Zn + 3\ H_2 SO_4 = 3\ Zn SO_4 + 2\ H_2 O + H_2 S$. Wenn man dafür Sorge trägt, ein völlig schwefelfreies Zink anzuwenden und die Schwefelsäure vor ihrer Benutzung zur Gasentwickelung entsprechend zu verdünnen, so lassen sich mit Hülfe dieser Umsetzung die kleinsten Mengen schwefliger Säure in Gestalt von Schwefelwasserstoff (s. d.) erkennen.

An Stelle des nascirenden Wasserstoffs kann man auch andre Reductionsmittel anwenden. So bildet phosphorige Säure beim Erwärmen mit schwefliger Säure Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff:

$$SO_2 + H_2 O + 3\ H_3 PO_3 = 3\ H_3 PO_4 + H_2 S.$$

Die schweflige Säure darf indessen in diesem Falle nicht vorwalten, weil sich sonst das gebildete Schwefelwasserstoffgas mit ihr in Wasser, Schwefel und Pentathionsäure umsetzen würde.

Bringt man die Auflösung der schwefligen Säure oder diejenige eines sauren schwefligsauren Salzes in Wasser mit granulirtem Zink in Berührung, so entsteht ein hydroschwefligsaures Salz, ohne dass sich Gasentwickelung zeigt. Dieses entfärbt Indiglösung, fällt aus Quecksilber, Silber und Kupferlösungen Metall, entfärbt übermangansaures Kalium und wirkt überhaupt in hohem Grade reducirend, wie seine Lösung denn auch Sauerstoffgas direct zu absorbiren vermag.

Löslichkeit.

Wasser absorbirt die schweflige Säure mit ziemlicher Lebhaftigkeit und nimmt dadurch den Geruch und Geschmack, sowie die saure Reaction und das Bleichvermögen derselben an. 1 Maass Wasser nimmt bei 0,76 m. Druck und der Temperatur zwischen 0 und 20° bei $t^0 = 79{,}789 - 2{,}6077\ t + 0{,}029349\ t^2$ Maass schwefligsaures Gas auf (also bei 20° nahezu sein 40faches Volumen) und ein Maass der gesättigten wässrigen Lösung enthält dann bei $t^0 = 68{,}861 - 1{,}87025\ t + 0{,}01225\ t^2$ Maass gasförmige Säure (also bei 20° 36 Maass). Für Temperaturen zwischen 21 und 40° ist der Absorptionscoëfficient $= 75{,}182 - 2{,}1716\ t + 0{,}01903\ t^2$ und der Gehalt der wässrigen gesättigten Säure an Gas ist dann $60{,}952 - 1{,}38898\ t + 0{,}00726\ t^2$ Maass.

Das spec. Gew. der gesättigten Lösung beträgt bei

0°	1,06091.
10°	1,05472.
20°	1,02386
40°	0,95548.

(Bunsen und Schönfeld.)

Die Flüssigkeit gefriert einige Grade unter 0, ohne Gas zu verlieren, beim Kochen entweicht dieses nur zum Theil, wenn es nicht lange fortgesetzt wird. Auch beim blossen Stehen der Flüssigkeit an der Luft entweicht ein Theil des Gases, während ein andrer in Schwefelsäure umgewandelt wird und als solche gelöst bleibt.

Wird feuchtes schwefligsaures Gas durch eine Kältemischung gekühlt, oder lässt man liquide schweflige Säure an feuchter Luft verdampfen, oder leitet man schweflige Säure in auf 0° abgekühltes Wasser, so erhält man weisse, zarte Blättchen von der Formel $H_2\,SO_3 + 14\ H_2\,O$, deren Krystallwassergehalt jedoch variabel sein und auf acht oder zehn Moleküle herabsinken kann. Dieselben schmelzen bei 3,4° ohne merkliche Gasentwickelung und krystallisiren bei 0° aufs Neue.

Auch Alkohol absorbirt das schwefligsaure Gas. 1 Maass Weingeist nimmt bei 0,76 m. Druck bei $t^0 = 328{,}62 - 16{,}95\ t + 0{,}3119\ t^2$ Maass schweflige Säure auf und das spec. Gew. der Flüssigkeit ist dann $1{,}11937 - 0{,}014091\ t + 0{,}000257\ t^2$. Die bei 0° gesättigte alkoholische schweflige Säure enthält 216,4 Vol. Gas. (Carius.)

Von den Lösungen der Alkalien wird die schweflige Säure auf das Lebhafteste und unter Wärmeentwickelung aufgenommen und sie bilden das beste Absorptionsmittel für dieses Gas.

Die schweflige Säure verräth sich leicht durch ihren Geruch, der auch bei sehr beträchtlicher Verdünnung noch deutlich wahrnehmbar ist. Mit Ammoniak bildet dieselbe Nebel, Barytwasser trübt sie, Lackmuspapier wird dadurch geröthet, Fernambukpapier gebleicht. Erkennung.

Versetzt man eine Flüssigkeit, welche schweflige Säure enthält, mit blauer Jodstärkelösung, oder einer verdünnten Auflösung von übermangansaurem Kalium, so werden diese augenblicklich entfärbt. Mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür bildet die schweflige Säure einen allmählig entstehenden Niederschlag von gelbem Zinnsulfid. Auch die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelwasserstoff durch nascirenden Wasserstoff ist ein vortreffliches Erkennungsmittel für dieselbe. Man entwickelt in einem kleinen Glaskölbchen aus Aluminium oder Magnesium und verdünnter Chlorwasserstoffsäure Wasserstoffgas, fügt hierauf einen Theil der auf schweflige Säure zu prüfenden Flüssigkeit hinzu und leitet das Gas in mit etwas Bleizucker versetzte Natronlauge, oder lässt es auf Bleipapier wirken. Der Eintritt einer Schwärzung durch ausgeschiedenes Schwefelblei deutet auf das ursprüngliche Vorhandensein von schwefliger Säure.

h. Kohlensäure. CO_2.

Mol. Gew. 44; Vol. Gew. 22; Spec. Gew. 1,5246; Litergewicht 1,9712 g.; proc. Zusammensetzung: 27,68 Gew. Th. C, 72,32 Gew. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. CO_2 = 1 Vol. C + 2 Vol. O.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet die Kohlensäure ein farbloses Gas von schwach stechendem, prickelndem Geruch und kaum bemerkbar säuerlichem Geschmack, welches feuchtes Lackmuspapier vorübergehend röthet, so dass es nach dem Trocknen wieder blau erscheint. Es vermag den Respirationsprocess nicht zu unterhalten, bewirkt, in geringer Menge eingeathmet, eine Art Trunkenheit, Schwindel, ja Ohnmacht, Kopfschmerz und Betäubung und hat beim Einathmen in reinem Zustande den Erstickungstod zur Folge. Dagegen vermögen die grünen Theile lebender Pflanzen im Sonnenlichte die Kohlensäure einzuathmen und bewirken dabei eine Zerlegung derselben derart, dass sie deren Kohlenstoff zu ihrem Aufbau verwenden, den Sauerstoff aber aushauchen. Eigenschaften.

Durch Druck und Kälte lässt sich die Kohlensäure zu einer dünnen, farblosen Flüssigkeit verdichten, die schon bei — 78,2° siedet und unter grosser Kälteerzeugung äusserst rasch verdunstet. Diese Flüssigkeit ist dadurch ausgezeichnet, dass ihr Ausdehnungs-

coëfficient sehr gross und sogar bedeutender ist, als der des Gases und der Gase überhaupt.

Durch die eigne Verdunstungskälte erstarrt die flüssige Kohlensäure zu einer weissen, schneeähnlichen oder wohl auch glasartig festen Masse, die bei - 57° schmilzt und sich an der freien Luft mässig rasch verflüchtigt. Mischt man die starre Kohlensäure mit Aether und bringt man dieses Gemenge unter die Luftpumpe, so lässt sich eine Kälte von — 100 bis 110° erreichen.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Die Kohlensäure ist weder brennbar, noch vermag sie die Verbrennung andrer Körper zu unterhalten. Im Allgemeinen ist sie ein sehr beständiges Gas, doch erleidet sie in hoher Temperatur, wie beim fortgesetzten Durchschlagen electrischer Funken oder der Erhitzung auf 1300° Dissociation, wobei sie in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfällt. Diese Zerlegung ist jedoch keine vollständige, sondern eine nur theilweise.

Reductionsmittel vermögen der Kohlensäure den Sauerstoff entweder zur Hälfte oder gänzlich zu entziehen, Kohlenoxyd, beziehentlich Kohlenstoff zurücklassend. Beim Glühen mit Kohle, Wasserstoff, Eisen oder Zink entsteht Kohlenoxydgas: $CO_2 + C = 2\,CO$; $CO_2 + 2\,H = CO + H_2O$; $CO_2 + Zn = CO + ZnO$. Kalium und Natrium im Kohlensäurestrom erhitzt, scheiden unter Erglühen Kohlenstoff ab und verwandeln sich in kohlensaures Salz: $3\,CO_2 + 4\,K = C + 2\,K_2CO_3$; ähnlich wirkt Phosphor, der jedoch nicht immer reine Kohle, sondern oft humusartige Substanz liefert. Lässt man Schwefel in höherer Temperatur auf Kohlensäure wirken, so werden Kohlenoxysulfid und schweflige Säure gebildet: $2\,CO_2 + 2\,S = 2\,CO\,S + SO_2$; leitet man mit Schwefelkohlenstoffdampf beladene Kohlensäure durch eine gelinde glühende Röhre, so entsteht Kohlenoxysulfid: $CO_2 + CS_2 = 2\,CO\,S$. Beim heftigen Glühen von Stickstoffmagnesium im Kohlensäurestrom entstehen nach Briegleb und Geuther Cyan, Magnesiumoxyd und Kohle (wohl Stickstoff: $2\,Mg_3N_2 + 3\,CO_2 = 6\,MgO + 3\,CN + N$?)

Mit Salzbasen tritt die Kohlensäure zu Salzen zusammen und zwar bildet sie als dihydrische Säure zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure. Sie ist indessen eine schwache Säure und wird durch die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen unter Aufbrausen gasförmig ausgetrieben, wie denn auch die meisten kohlensauren Salze beim Erhitzen zerlegt werden.

Löslichkeit.

Bei normalem Luftdruck und mittler Temperatur absorbirt Wasser ohngefähr sein gleiches Volumen Kohlensäuregas, bei

verstärktem Druck aber weit mehr und es entstehen dann die sogenannten Sauerwasser oder Säuerlinge. Bei 0,76 m Druck und t° Temperatur nimmt nach Bunsen und Pauli 1 Maass Wasser = 1,7967 — 0,07761 t + 0,0016424 t^2 Maass Kohlensäure auf. Die Lösung reagirt schwach sauer und färbt Lackmustinctur nur violettroth, doch tritt nach Kersting diese Färbung noch ein, wenn das Wasser nur $^1/_{250000}$ freie Kohlensäure enthält. Beim Erhitzen kohlensäurehaltigen Wassers wird die Kohlensäure gasförmig ausgetrieben, doch lässt sich der letzte Rest nur durch anhaltendes Kochen entfernen.

Die wässrige Lösung des Kalium- und Natriumhydroxyds absorbirt das Kohlensäuregas mit grösster Begierde und zwar um so rascher und reichlicher, je concentrirter sie ist. Bei Anwendung von Natronlauge erfolgt hierbei Ausscheidung von Natriumhydrocarbonat. Auch die Lösungen der neutralen Carbonate, der Phosphate, Borate und Silicate der Alkalimetalle vermögen Kohlensäure zu absorbiren.

Die Lösungen der Hydroxyde der Erdalkalimetalle, namentlich des Barium-, Strontium- und Calciumhydroxyds werden durch Kohlensäure getrübt, indem sich kohlensaure Salze als weisse Niederschläge abscheiden. Bei Kohlensäureüberschuss können diese ganz oder theilweise in lösliche Hydrocarbonate übergehen.

Aetzkali und Aetznatron im festen, frischgeschmolzenen Zustande absorbiren die Kohlensäure nicht oder doch äusserst langsam, während bei Gegenwart von Wasser die Aufnahme sehr rasch erfolgt. Aehnlich verhalten sich die alkalischen Erden, die ebenfalls nur als Hydroxyde und bei Gegenwart von Wasser absorbirend zu wirken vermögen.

Erkennung.

Die Kohlensäure verräth sich durch ihre Nichtbrennbarkeit und das Unvermögen, die Verbrennung zu unterhalten. Mit Ammoniak bildet sie keine Nebel, Barytwasser wird durch sie getrübt, von alkalischen Flüssigkeiten wird sie absorbirt und bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure unter Aufbrausen gasförmig wieder ausgetrieben. Die Geruchlosigkeit des Gases und das Verhalten gegen Barytwasser lassen dasselbe untrüglich als Kohlensäure erkennen.

Dritte Gruppe.

Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff.

---

a. Phosphorwasserstoff. H_3P.

Mol. Gew. 34; Vol. Gew. 17; Spec. Gew. 1,178; Litergewicht 1,5232 g.: proc. Zusammensetzung: 91,43 Gew. Th. P, 8,57 Gew. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $H_3P = {}^1/_2$ Vol. P + 3 Vol. H.

Eigenschaften.

Die gasförmige Verbindung des Phosphors mit dem Wasserstoff tritt gewöhnlich mit etwas flüssigem Phosphorwasserstoff beladen auf und dieser letztere Körper ertheilt ihm schon in geringen Mengen (0,2 Gew. Proc.) das Vermögen, sich von selbst an der Luft zu entzünden (selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas).

Das reine, von der flüssigen Verbindung befreite Phosphorwasserstoffgas ist farblos, besitzt den unangenehmen Geruch der faulen Fische, äussert keine Wirkung auf Pflanzenfarben und zeigt höchst giftige Wirkung. Zu ¼ bis ½ p. C. der Luft beigemischt, tödtet es Thiere in 8 bis 30 Minuten.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Phosphorwasserstoffgas vermag die Verbrennung andrer Körper nicht zu unterhalten, ist aber selbst brennbar, obwohl es sich in reinem Zustande nicht von selbst an der Luft entzündet Seine Entzündungstemperatur liegt sehr niedrig, schon wenig über 100° entflammt es sich bei Luftzutritt und verbrennt zu Phosphorsäure, welche letztere, wenn das Gas in einzelnen Blasen aus Wasser an die Luft tritt, sich in wirbelnden Ringen erhebt ($H_3P + 4O = H_3PO_4$). Mengt man dem Phosphorwasserstoffgas eine Spur salpetrige Säure. oder Untersalpetersäure bei, so wird es sofort selbstentzündlich.

Die Flamme des Phosphorwasserstoffgases ist weiss, glänzend und namentlich von höchster Lichtintensität, wenn die Verbrennung in reinem Sauerstoff erfolgt. Die Verbrennung selbst verläuft in diesem Falle explosionsartig. blitzähnlich und oft unter Zerschmetterung der Gefässe. In der Regel bleibt ein kleiner Theil des Phosphors unverbrannt und kommt in der amorphen Modification, als rother Anflug, zur Ausscheidung. Höchst gefährliche, explosive Gemische bildet das Gas mit Luft oder Sauerstoff. Dieselben verpuffen nicht nur bei Annäherung einer Flamme mit äusserster Heftigkeit, sondern auch bei Ausdehnung, ja selbst bei normalem Druck explodiren sie nach Ablauf einiger Zeit freiwillig. 1 Vol. Phosphorwasserstoff bedarf zur vollständigen Verbrennung

2 Vol. Sauerstoff, doch lässt diese sich total nur erreichen, wenn man ein drittes indifferentes, einfach verdünnend wirkendes Gas beimengt.

Ist Phosphorwasserstoffgas stark mit Wasserdampf beladen, so erscheint seine Flamme grünlich. Daher kommt es, dass Wasserstoffgas, welches man aus phosphorhaltigem Zink entwickelte *und* welches demgemäss etwas Phosphorwasserstoff enthält, mit grüner Flamme brennt.

Durch den Inductionsfunkenstrom wird Phosphorwasserstoff in amorphen Phosphor und Wasserstoffgas zerlegt, welches letztere den $1\frac{1}{2}$fachen Raum einnimmt. Dieselbe Zerlegung bewirkt eine electrisch glühende Platinspirale, wobei das Platin sich in Phosphorplatin verwandelt. Beim Erhitzen für sich zerfällt das Gas in Wasserstoff und Phosphor, doch ist die Zersetzung keine vollständige.

In Berührung mit Chlorgas entflammt sich Phophorwasserstoff sofort und verbrennt mit grünweissem Lichte zu Chlorwasserstoff und Phosphorchlorid: $H_3P + 8Cl = 3HCl + PCl_5$. Minder energisch wirken Brom und Jod; Brom bemächtigt sich in erster Linie des Wasserstoffs und macht Phosphor frei: $H_3P + 3Br = 3HBr + P$, während Jod bei gelindem Erwärmen im Phosphorwasserstoffgase nach A. W. Hofmann weisse Krystalle von Jodphosphonium und Phosphorjodür liefert:

$$5J + 4H_3P = 3H_4PJ + PJ_2.$$

Erhitzt man Schwefel in einem Strome von Phosphorwasserstoffgas, so werden Schwefelwasserstoff und Schwefelphosphor gebildet.

Viele Metalle, wie Kalium, Zink, Eisen, Kupfer, Antimon, zersetzen den Phosphorwasserstoff in höherer Temperatur, indem sie sich mit dem Phosphor verbinden und das $1\frac{1}{2}$fache Volumen Wasserstoff übrig lassen. Erhitzte Metalloxyde geben mit Phosphorwasserstoff ebenfalls Phosphormetall, während Wasser gebildet wird. Ausserdem wirken andre Sauerstoffverbindungen in grosser Anzahl zersetzend auf Phosphorwasserstoff ein, indem sie selbst eine mehr oder minder weit gehende Reduction erleiden und ihr Sauerstoff entweder nur an den Wasserstoff übertritt, während Phosphor frei wird, oder indem die Oxydation sich auf beide Bestandtheile des Gases erstreckt. So wirken auf dieses concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure, unterchlorige Säure, Arsensäure, ja selbst schweflige Säure, Stickoxyd und Stickoxydul zerlegend ein.

Manche Chlormetalle tauschen ihre Elemente ebenfalls mit denen des Phosphorwasserstoffs um, derart dass sich Chlorwasser-

stoff und Phosphormetall bilden. Das Volumen des Chlorwasserstoffs beträgt dann das dreifache von demjenigen des Phosphorwasserstoffgases.

Die Auflösungen mancher Schwermetallsalze, insbesondere diejenigen der Edelmetalle, zersetzen das Phosphorwasserstoffgas derart, dass Phosphormetall abgeschieden und die Säure des Salzes in Freiheit gesetzt wird: $3\,Cu\,SO_4 + 2\,H_3\,P = Cu_3\,P_2 + 3\,H_2\,SO_4$; oder dass reines Metall zur Abscheidung gelangt, während sich der Phosphor des Phosphorwasserstoffgases zu Phosphorsäure oxydirt: $8\,Ag\,NO_3 + H_3\,P + 4\,H_2\,O = 8\,Ag + 8\,H\,NO_3 + H_3\,PO_4$.

Löslichkeit. In Wasser ist der Phosphorwasserstoff wenig löslich. 1 Maass Wasser absorbirt ohngefähr 0,02 Maass desselben, doch ertheilt ihm diese geringe Menge schon den widerlichen Geruch des Gases und einen herben, faden Geschmack. Die wässrige Lösung giebt das Gas beim Erhitzen unverändert wieder ab, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, entwickelt sie Wasserstoff, während sich amorpher Phosphor ausscheidet. Auf gewisse Metallsalzlösungen wirkt sie in gleicher Weise ein, wie das Gas.

Kalilauge absorbirt das Phosphorwasserstoffgas nur höchst langsam und unvollkommen unter Bildung von etwas unterphosphorigsaurem Kalium. Von Chlorkalklösung wird es leicht und vollkommen aufgenommen unter totaler Oxydation. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt anfänglich das Phosphorwasserstoffgas ohne darauf einzuwirken und lässt es bei Verdünnung wieder entweichen; aber schon nach kurzer Aufbewahrung erleidet die Lösung Zersetzung, indem schweflige Säure entwickelt und Schwefel abgeschieden wird. Bei Anwendung von 60grädiger Schwefelsäure, die überhaupt nur geringe Mengen des Gases aufnimmt, erfolgt diese Zersetzung erst nach mehreren Tagen.

Die besten Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoffgas sind die Lösungen mancher Metalle, namentlich die des salpetersauren Silbers, in welcher es zunächst eine braune Färbung, sodann die Abscheidung eines schwarzen Niederschlags hervorruft. Dieser Niederschlag besteht anfänglich aus Phosphorsilber, doch geht dieses, wenn das Silbernitrat vorwaltet, in grauweisses metallisches Silber über, während Phosphorsäure gebildet wird. Goldchlorid verhält sich der Silberlösung ähnlich; nicht so leicht vermag dagegen die Auflösung des schwefelsauren Kupfers den Phosphorwasserstoff zu zersetzen und noch weit langsamer erfolgt die Ausfällung von Bleilösungen durch denselben.

Durch Bleipapier lässt sich deshalb das Gas nicht nachweisen, sehr leicht dagegen durch einen mit Silbernitrat getränkten Papierstreifen, der sofort die geringsten Mengen Phosphorwasserstoff verräth, indem er sich schwärzt. Hat man es also mit einem Gase zu thun, welches ohne Einwirkung auf Bleipapier und somit schwefelwasserstofffrei ist, dagegen aber einen mit Silberlösung befeuchteten Papierstreifen schwärzt, so steht anzunehmen, dass in demselben Phosphorwasserstoff enthalten ist (Vergl. indessen Arsen- und Antimonwasserstoff.) Erkennung.

Eine Silberlösung, auf welche Phosphorwasserstoff eingewirkt hatte, enthält dessen Phosphorgehalt in Gestalt von Phosphorsäure und der Nachweis dieser bildet das sicherste Erkennungsmittel für das ursprüngliche Vorhandensein gedachten Gases. Man entfernt den Silberüberschuss durch Chlorwasserstoffsäure und prüft das Filtrat mit einer Auflösung von Molybdänsäure, die man im Ueberschuss zusetzt. Die allmählige Ausscheidung eines dichten gelben Niederschlags, welche man durch gelindes Erwärmen auf nicht mehr als 40° befördern kann, zeigt die Gegenwart von Phosphorsäure an; einen zweiten Theil der Flüssigkeit kann man nach Zufügung von Ammoniak mit Magnesiasolution versetzen, wobei ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat entstehen müsste.

b. Arsenwasserstoff. H_3As.

Mol. Gew. 78; Vol. Gew. 39; Specif. Gew. 2,702; Litergewicht 3,4944; proc. Zusammensetzung: 95,69 G. Th. As, 4,31 G. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $H_3As = {}^1/_2$ Vol. As + 3 Vol. H.

Farbloses Gas von widerlichem, ekelerregendem Geruch, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben und äusserst giftig. In reinem Zustande eingeathmet, bewirkt es sofort den Tod, erregt aber auch schon bei sehr starker Verdünnung Schwindel, Uebelkeit und Erbrechen. Arsenwasserstoff ist coërcibel, doch bedarf es starken Druckes, bei gleichzeitiger Abkühlung auf — 30 bis 40°, um ihn zur Flüssigkeit zu verdichten. Eigenschaften.

Das Arsenwasserstoffgas unterhält die Verbrennung andrer Körper nicht, ist aber selbst brennbar und leicht entzündlich. Seine Flamme zeigt blauweisse Farbe und verbreitet einen starken Qualm von arseniger Säure: $2\,H_3As + 6\,O = 3\,H_2O = As_2O_3$. Zersetzungen und Umwandlungen.

Führt man den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff in ungenügender Menge zu, oder kühlt man die Flamme durch Einhalten eines kalten Körpers, z. B eines Stücks Bisquitporzellan,

ab, so gelangt nur der Wasserstoff zur Verbrennung und das Arsen scheidet sich als glänzend schwarzbrauner Absatz ab (Arsenflecken). Mit Luft oder Sauerstoff gemengt und entzündet, verpufft das Arsenwasserstoffgas heftig. Dem Sauerstoff ähnlich verhält sich Chlor, nur wirkt es weit energischer ein und bemächtigt sich unter Feuererscheinung vorzugsweise des im Gase enthaltenen Wasserstoffs, während das Arsen als brauner Nebel zur Abscheidung gelangt. Nur bei Ueberschuss von Chlor wird auch dieses in Chlorid umgewandelt.

Weitaus schwächer wirken Brom und Jod bei gewöhnlicher Temperatur auf das Arsenwasserstoffgas ein; bringt man jedoch in einer U-förmig gekrümmten Röhre ein wenig Jod zur Verdampfung und leitet, während sie noch warm ist, Arsenwasserstoff hindurch, so bedeckt sich das Jodsublimat sofort mit einem gelben Saum, der allmählig eine Länge von 3 bis 4 cm. einnimmt und aus perlglänzenden Flitterchen besteht, welche die grösste Aehnlichkeit mit Jodoform haben. Das Jod verschwindet dabei vollständig.

Schwefel, im Arsenwasserstoffgase erhitzt, bildet damit Schwefelwassersoff, während sich erst Arsen, dann Schwefelarsen abscheidet; Phorphor liefert unter gleichen Verhältnissen Phosphorwasserstoff und Phosphorarsen. In ähnlicher Weise vermögen viele Metalle in höherer Temperatur dem Arsenwasserstoff seinen Arsengehalt zu entziehen, so z. B. Kupfer, welches schon beim gelinden Erhitzen lebhaft zerlegend einwirkt und Wasserstoff frei macht. Dagegen setzen sich Metalloxyde damit zu Arsenmetall und Wasser um. ($3\,Cu\,O + 2\,H_3\,As = Cu_3\,As_2 + 3\,H_2\,O$.)

Aber auch die Wärme allein schon genügt, um den Arsenwasserstoff in seine Elementarbestandtheile zu zerlegen. Lässt man das Gas eine glühende Röhre passiren, so lagert sich das Arsen als schwarzer glänzender Spiegel (Arsenspiegel) ab, während Wasserstoff entweicht. Wenn die Hitze hinlänglich stark war und man das entweichende Gas durch Baumwolle filtrirte, welche dabei mechanisch fortgerissenes Arsen zurückhält, so zeigt sich das Wasserstoffgas arsenfrei, ein Beweis, dass die Zersetzung vollständig ist. 2 Vol. Arsenwasserstoff liefern hierbei 3 Vol. Wasserstoff.

Da schon die geringsten Mengen Arsenwasserstoff ($^1/_{100}$ mg. arseniger Säure entsprechend) einen deutlich erkennbaren Arsenspiegel geben, so hat man auf dieses Verhalten ein äusserst scharfes Erkennungsverfahren für Arsen gegründet, welches u. A. bei criminellen Untersuchungen von hoher Wichtigkeit ist. (Marsh'sche Arsenprobe, s. Fresenius, qual. Analyse 188.)

Der Arsenspiegel lässt sich als solcher namentlich dadurch erkennen, dass man ihn durch Erhitzung leicht weiter treiben kann, ohne dass dabei Schmelzung eintritt. Erhitzt man ihn im Sauerstoffstrome, so verwandelt er sich in ein weisses, leicht flüchtiges, aus kleinem Octaëdern bestehendes Sublimat von arseniger Säure, während er durch Schwefelwasserstoff in höherer Temperatur zu leichtflüchtigem, gelbem Schwefelarsen wird, welches durch Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur keinen Angriff erleidet.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf das Arsenwasserstoffgas allmählig zersetzend ein und concentrirte Salpetersäure vermag es zu oxydiren, wobei sich die Oxydation unter Abscheidung von Arsen zunächst auf den Wasserstoffgehalt erstreckt; aber schon bei mässiger Verdünnung dieser Säuren hört ihre Wirkung auf, wie denn auch Alkalien im festen oder gelösten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Stande sind, das Gas zu zersetzen. Gegen Metallsalzlösungen verhält sich Arsenwasserstoff dem Phosporwasserstoff ähnlich und namentlich sind es auch hier die Lösungen der Edelmetalle, insbesondere das salpetersaure Silber, welche dadurch metallisch gefällt werden, während arsenige Säure in Lösung geht: $12\,Ag\,NO_3 + 2\,H_3\,As + 3\,H_2\,O = As_2\,O_3 + 12\,H\,N\,O_3 + 12\,Ag$.

Löslichkeit.

Von Wasser wird das Arsenwasserstoffgas so gut wie nicht aufgenommen und Säuren, wie Alkalien, selbst concentrirte Kalilauge, sind ebenfalls ohne bemerkenswerthe Einwirkung auf dasselbe. Das beste Absorptionsmittel ist eine Auflösung von salpetersaurem Silber; sie nimmt das Gas unter Zersetzung rasch und vollständig auf.

Erkennung.

Der Niederschlag, welcher durch Arsenwasserstoff in einer Silberlösung gebildet wird, ist arsenfreies metallisches Silber, erscheint grau bis schwarzgrau und giebt nach wiederholtem Auskochen mit Wasser, wodurch die anhaftende arsenige Säure entfernt wird, vor dem Löthrohr ein ductiles Silberkorn. In Salpetersäure löst er sich klar auf. In dem vom Silberüberschuss befreiten Filtrat findet sich arsenige Säure und es giebt dasselbe deshalb mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen.

Ein mit Silbernitrat getränkter Papierstreifen schwärzt sich in einer Atmosphäre von Arsenwasserstoff sofort, Bleipapier dagegen bleibt unverändert.

Ausserdem ist Arsenwasserstoff leicht erkennbar an seiner Zersetzbarkeit in der Hitze. Beim Passiren einer glühenden Glasröhre giebt er den characteristischen Arsenspiegel, bei Abkühlung seiner Flamme dagegen bilden sich Arsenflecken, die sich von den Antimonflecken nicht allein durch ihr Ansehen, sondern auch dadurch unterscheiden, dass sie beim Betupfen mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium sofort verschwinden.

c. Antimonwasserstoff. H_3Sb.

Mol. Gew. 125; Vol. Gew. 62,5 (?); Spec. Gew. 4,3287 (ber.); Litergewicht 5,6000 g. (ber.); proc. Zusammensetzung: 97,60 G. Th. Sb, 2.40 G. Th. H (?); volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. H_3Sb = 3 Vol. H + $^1/_2$ Vol. Sb. (?).

Eigenschaften.

Die Eigenschaften des Antimonwasserstoffs konnten bis jetzt nicht genau ermittelt werden, da es noch nicht gelungen ist, ihn vollkommen rein darzustellen. Er bildet ein farbloses und geruchloses, oder jedenfalls schwachriechendes Gas, welches keine Einwirkung auf Pflanzenfarben zeigt und noch nicht verdichtet worden ist.

Zersetzungen und Umwandlungen

Antimonwasserstoff lässt sich an der Luft entzünden und brennt mit grünlicher qualmender Flamme zu Wasser und einem weissen Rauch von antimoniger Säure: $2H_3Sb + 6O = 3H_2O + Sb_2O_3$. Hält man in die Flamme einen kalten Gegenstand, z. B. ein Stück unglasirtes Porzellan, so setzt sich darauf in Folge unvollkommener, sich namentlich auf den Wasserstoff erstreckender Verbrennung, ein sammetschwarzer, bis graphitfarbener Beschlag von Antimon ab (Antimonflecken).

Mit Sauerstoff und Chlor bildet das Gas explosive Gemische.

Der Antimonwasserstoff ist ein leicht zersetzbares Gas. Bewahrt man dasselbe, durch Wasser abgesperrt, einige Tage auf, so scheidet sich daraus Antimon ab, welches sich theils an die Gefässwandungen ansetzt, theils im Sperrwasser ablagert, wodurch dieses sich braun färbt. Die Zersetzung wird verlangsamt, wenn dem Gase freier Wasserstoff beigemengt ist; unter Einwirkung des Sonnenlichtes scheint sie schneller zu verlaufen, wie im dunklen Raume.

Leitet man das Gas durch eine glühende Röhre, so zerfällt es ohne Volumenveränderung (?) in Wasserstoffgas und Antimon, welches letztere sich als glänzender Spiegel (Antimonspiegel) an der erhitzten Stelle, oder gleich dahinter absetzt und sich nur schwer

weiter treiben lässt. Erhitzt man denselben, so verwandelt er sich in eine Menge kleiner geschmolzener Antimonkügelchen. Nimmt man dagegen die Erhitzung in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas vor, so bildet sich schwerflüchtiges Schwefelantimon als orangerothes oder schwarzes Sublimat. Dieses wieder wird in farbloses, leichtflüchtiges Antimonchlorür umgewandelt, sobald man es bei gewöhnlicher Temperatur einem Strome von trocknem Chlorwasserstoffgas aussetzt. Wenn man das Antimonwasserstoffgas durch eine Röhre führt, in welche man einen Jodkrystall gebracht hatte, so entsteht beim gelinden Erwärmen des letzteren ein orangegelber oder brauner Ring von Jodantimon.

Concentrirte Salpetersäure wirkt oxydirend auf Antimonwasserstoff ein, unter Bildung von Antimonsäure. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Gas unter Abscheidung von Antimon und ebenso wirkt Kalilauge von 1,25 sp. G., doch erfolgt letztgedachte Zersetzung nur langsam. Lässt man das Gas durch eine mit Aetzkalistücken gefüllte Röhre gehen, so überziehen sich diese mit einer metallglänzenden Schicht von Antimon, doch erfolgt hierbei die Zerlegung des Gases um so langsamer und unvollständiger, je mehr es durch andere Gase verdünnt ist.

In den Lösungen vieler Metallsalze bewirkt Antimonwasserstoff eine Fällung von Antimonmetall. Namentlich sind es die Lösungen der Edelmetalle und unter diesen wieder besonders diejenige des salpetersauren Silbers, welche eine derartige Umsetzung veranlassen: $3\,Ag\,NO_3 + H_3\,Sb = Ag_3\,Sb + 3\,H\,NO_3$.

Löslichkeit.

Von Wasser und Alkohol wird das Gas nicht, oder doch in ganz unwesentlicher Menge aufgenommen. Ein gutes Absorptionsmittel ist eine Auflösung von salpetersaurem Silber, welche damit den erwähnten Niederschlag von Antimonsilber bildet. Die Lösungen des Gold's und Platin's absorbiren es ebenfalls, unvollkommen wird es dagegen von denjenigen des Blei's und Kupfer's aufgenommen. Kalilauge absorbirt Antimonwasserstoff langsam, alkoholische etwas schneller und die Lösung färbt sich dabei braun, indem sich allmählig metallisches Antimon daraus abscheidet.

Erkennung.

Die Zersetzbarkeit des Antimonwasserstoffs in der Hitze unter Bildung eines Antimonspiegels und die beschriebenen Eigenschaften des letzteren geben gute Erkennungsmittel für dieses Gas ab. Ebenso verräth es sich durch die Antimonflecken, die bei Abkühlung seiner Flamme entstehen und die sich u. A. von den Arsenflecken dadurch unterscheiden, dass sie durch eine Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium nur langsam zum Ver-

schwinden gebracht werden können. Bleipapier wird dadurch nicht, ein mit Silberlösung getränkter Papierstreifen jedoch sofort geschwärzt und ausserdem verräth sich das Antimonwasserstoffgas durch den schwarzen Niederschlag, den es in Silbernitratlösung erzeugt. Vor dem Löthrohr auf Kohle behandelt, giebt dieser ein sprödes Antimonsilberkorn, welches weissen Rauch ausstösst und einen weissen Antimonbeschlag liefert; kocht man den frischgefällten Niederschlag mit Weinsäure aus und filtrirt, so findet sich das Antimon in der Flüssigkeit, die nun bei Zusatz von Schwefelwasserstoff den characteristischen orangefarbenen Niederschlag des Schwefelantimons giebt.

Vierte Gruppe.

Sauerstoff. O.

At. Gew. 16 Mol. Gew. 32; Vol. Gew. 16; Spec. Gew. 1,1056; Litergewicht 1,4336 g.

Eigenschaften.

Der Sauerstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas, welches keine Wirkung auf Pflanzenfarben zeigt und bei den niedrigsten Temperaturgraden und unter einem Druck von 1354 Atm. noch nicht zur Flüssigkeit verdichtet werden kann. Nach gewöhnlichen Begriffen selbst nicht brennbar, vermag der Sauerstoff die Verbrennung vieler Körper zu unterhalten, indem er sich mit denselben oder ihren Bestandtheilen chemisch vereinigt. Man nennt den Act der Verbindung des Sauerstoffs mit einem andren Stoffe Oxydation und sobald derselbe, ausser von Wärme- auch von Lichtentwicklung begleitet ist, sich also Feuererscheinung zeigt, Verbrennung oder Combustion.

Sämmtliche Elemente, mit Ausnahme des Fluors, gehen Verbindungen mit dem Sauerstoff ein; manche vermögen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren, während bei anderen die Vereinigung erst beim Erhitzen eingeleitet wird; Licht, Electricität, Compression oder Ausdehnung, die Gegenwart dritter Körper, namentlich diejenige der sogenannten Contactsubstanzen, vermögen die Oxydation in vielen Fällen ebenfalls zu veranlassen oder zu befördern.

Mit brennbaren Gasen oder Dämpfen bildet der Sauerstoff Gemenge, welche bei Annäherung einer Flamme oder beim Durchschlagen electrischer Funken explodiren.

Nicht jeder Oxydationsprocess ist von Lichtentwicklung begleitet, unter allen Umständen aber wird dabei Wärme frei und zwar ist die Wärmemenge, welche ein und derselbe oxydirbare Stoff bei seiner Verbindung mit einer bestimmten Menge Sauerstoff entwickelt, gleich gross, mag nun die Oxydation schnell oder langsam erfolgen.

Gleich der Verbrennung unterhält der Sauerstoff auch die Athmung und bildet, mit seinem vierfachen Volumen Stickstoff verdünnt, als atmosphärische Luft das unentbehrliche Respirationsmittel für alle animalischen Geschöpfe. In reinem Zustande eingeathmet, greift er die Lungen heftig an, bewirkt Entzündung der Respirationsorgane und hat endlich den Tod zur Folge.

Löslichkeit.

In Wasser ist der Sauerstoff wenig löslich. Ein Maass absorbirt bei $t^0 = 0{,}04115 - 0{,}0010899\ t + 0{,}000022563\ t^2$ Sauerstoff (Bunsen und Pauli) also bei $20^0 = 0{,}028377$ Maass, dagegen nimmt ein Maass Weingeist bei allen Temperaturen zwischen 0 und $24^0 = 0{,}28397$ Maass auf (Carius).

Geschmolzene Metalle absorbiren ebenfalls Sauerstoff. So nimmt nach Levol Silber in flüssigem Zustande ohngefähr sein zehnfaches Volumen Sauerstoff auf und entwickelt ihn beim Zusatz von Gold unter Aufschäumen; ebenso giebt es ihn beim blossen Erstarren wieder ab, wobei die erstarrte Oberfläche mit Heftigkeit vom Gase durchbrochen und zu Kugeln und Auswüchsen aufgetrieben wird (Spratzen des Silbers). Lässt man das bei Sauerstoffzutritt geschmolzene Silber in Wasser tropfen, so entwickelt jeder Tropfen grosse Blasen Sauerstoffgas. Auch Platin scheint im flüssigen Zustande Sauerstoff zu absorbiren, wenigstens zeigt es die Erscheinung des Spratzens. Kobalt und Nickel nehmen beim Schmelzen ebenfalls Sauerstoff auf und geben denselben im Momente des Erstarrens unter Aufschäumen wieder ab. Deshalb lassen sich diese Metalle schwierig dicht giessen. Führt man aber den flüssigen Strahl derselben durch eine Petroleumflamme, so füllen sie die Formen ziemlich gut und dicht aus. Nickel, auf einem Kalkheerde vor dem Knallgasgebläse geschmolzen, geräth bei Zuführung von überschüssigem Sauerstoff in lebhaftes, blankes Treiben; schliesst man hierauf beide Gashähne ab, so bläht es sich mit zischendem Geräusch unter Gasentwickelung auf, mindert man dagegen die Sauerstoffzufuhr allmählig, so dass zuletzt vorwaltend Wasserstoff auf das flüssige Nickel wirkt, so erstarrt es ruhig, jedenfalls weil es den aufgenommenen Sauerstoff vor dem Festwerden an den Wasserstoff abgegeben hat.

Als eigentliche Absorptionsflüssigkeiten für Sauerstoffgas lassen sich mehrere oxydable Lösungen verwenden Mit Lebhaftigkeit wird dasselbe von einer Auflösung von Pyrogallussäure aufgenommen, welche man durch Zusatz von Kali- oder Natronlauge alkalisch gemacht hatte. Nach Döbereiner absorbirt 1 g. Pyrogallussäure 0,38 g. = 260 cc. Sauerstoff, wobei sich die Lösung tief braun färbt.

Andre, jedoch minder rasch wirkende, oder weniger bequem zu handhabende Absorptionsmittel sind die Lösung des hydroschwefligsauren Natriums, welche man durch Schütteln einer Auflösung von saurem schwefligsaurem Natrium mit Zinkspähnen erhält, ferner die Lösungen des Kupferchlorürs, insbesondere die ammoniakalische; die Lösung des Indigweiss, nach Böttger bequem zu erhalten durch Kochen von feingepulvertem Indigo mit Zinnoxydulnatron, wie sich denn endlich auch das frisch gefällte Eisenoxydul unter Umständen zur Absorption des Sauerstoffgases eignet, wobei dasselbe in rostfarbenes Eisenhydroxyd übergeht.

Erkennung. Das gewöhnlichste Erkennungsmittel für Sauerstoff beruht auf seiner Fähigkeit, einen glimmenden Spahn augenblicklich zur glänzenden Flamme zu entfachen. Lässt man Sauerstoff zu Stickoxyd treten, so färbt sich dieses Gas sogleich braun, indem sich Untersalpetersäure bildet. Eine durch Zinnoxydulnatron oder hydroschwefligsaures Natrium eben entfärbte Indigolösung wird bei Berührung mit Sauerstoff wieder blau. Schmilzt man an einen Draht oder einen Glasstab eine Phosphorkugel an, befeuchtet sie mit Wasser und senkt sie in Sauerstoff ein, so umgiebt sie sich mit weissen Nebeln von phosphoriger Säure, die langsam niedersinken. In sauerstoffhaltigen Gasgemischen beobachtet man dieselbe Erscheinung, jedoch nur dann, wenn ihr Sauerstoffgehalt mindestens 5 Vol. Proc. beträgt. Ist derselbe geringer, so lassen sich die Nebel nicht mehr mit Sicherheit wahrnehmen. Da der Sauerstoff in Berührung mit feuchtem Phosphor ozonisirt wird, so erlangt er dadurch die Eigenschaft, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen und auf diese Weise gelingt es, ziemlich geringe Mengen Sauerstoff in einem Gasgemisch nachzuweisen, wenn man nur Sorge trägt, es mehrere Stunden mit dem Reagenspapiere in Berührung zu lassen. Sobald aber in dem zu untersuchenden Gemenge ein oxydables (brennbares) Gas enthalten ist, tritt auch bei langer Einwirkung des Phosphors keine Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers ein, jedenfalls, weil das gebildete Ozon im Entstehungs-

momente zur Oxydation des brennbaren Gasbestandtheiles verwendet wird.

Mit äusserster Schärfe und unter allen Verhältnissen lässt sich freier Sauerstoff nachweisen, wenn man in das zu untersuchende Gasgemenge einen Streifen Manganchlorürpapier bringt und ihn sodann mit Kalilauge tränkt. Das auf der Papierfaser ausgeschiedene Manganhydroxydul bleibt bei Abwesenheit von Sauerstoff völlig unverändert, war dieser aber vorhanden, so beginnt es, sich nach einigen Minuten zu bräunen und färbt sich nach und nach fast schwarz.

Fünfte Gruppe.

Kohlenoxyd. CO.

Mol. Gew. 28; Vol. Gew. 14; Spec. Gew. 0,9702; Litergewicht 1,2514 g.; proc. Zusammensetzung: 42,86 G. Th. C, 57,14 G. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. CO = 1 Vol. C + 1 Vol. O.

Eigenschaften.

Das Kohlenoxyd bildet ein farbloses und geschmackloses Gas von eigenthümlichem, aber schwachem Geruch, welches auf Pflanzenfarben ohne Wirkung ist und bei einem Druck von 2790 Atm. noch nicht zur Flüssigkeit verdichtet werden konnte. Es wirkt eingeathmet, wie ein narcotisches Gift, indem es sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet und letzterem eine hellrothe Farbe ertheilt. Selbst bei ziemlicher Verdünnung hat es Schwindel, Ohnmacht und zuletzt den Tod zur Folge. Diess ist beachtenswerth, zumal das Kohlenoxyd, ähnlich dem Wasserstoff, im Stande ist, manche Metalle in der Glühhitze zu durchdringen; so enthält nach H. St. Claire Deville die zwischen den Wänden eines auf dunkle bis helle Rothgluth geheizten eisernen Ofens und eines denselben umgebenden eisernen Mantels circulirende Luft bis zu 0,132 p. C. Kohlenoxydgas.

Zersetzungen und Umwandlungen.

In lebhafter Glühhitze, oder unter der Einwirkung des electrischen Funkens zerfällt das Kohlenoxyd langsam in Kohlensäure und Kohlenstoff ($2\,CO = CO_2 + C$), doch lässt sich seine vollkommene Zersetzung nur dann erreichen, wenn man die Kohlensäure in dem Maasse, als sie sich bildet, durch ein Absorptionsmittel wegnimmt.

Kohlenoxydgas unterhält die Verbrennung andrer Stoffe nicht, ist aber selbst leicht entzündlich und verbrennt mit blauer, wenig leuchtender Flamme zu Kohlensäure: $CO + O = CO_2$. Mit Sauerstoff oder Luft giebt es schwach explosive Gasgemische, die schon durch rothglühenden Eisendraht oder rothglühende Kohle zur Entflammung gebracht werden, sobald beide Gase im richtigen Verhältniss stehen. Das Kohlenoxyd muss wenigstens $^1/_5$, Sauerstoff wenigstens $^1/_{15}$ des Ganzen betragen, wenn die Entzündung erfolgen soll. Platinschwamm bewirkt die Vereinigung beider Gase in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher, Platinmohr erglüht in dem Gemisch und bewirkt sofort die Entflammung. Durch den electrischen Funken wird die Entzündung natürlich ebenfalls herbeigeführt. 2 Vol. Kohlenoxyd erfordern zur vollständigen Verbrennung 1 Vol. Sauerstoff und geben damit 2 Vol. Kohlensäure.

Ein Gemenge von Kohlenoxyd und gasförmigem Schwefel durch eine schwachglühende Röhre geleitet, vereinigt sich direct zu Kohlenoxysulfid ($CO + S = COS$), doch ist die Verbindung gewöhnlich keine vollkommene und jedenfalls ist sie ganz von der Temperatur abhängig, da das Product derselben in höheren Hitzgraden wieder zerlegt wird.

Mit Chlor tritt das Kohlenoxyd unter dem Einfluss des Sonnenlichtes zu Kohlenoxychlorid, Phosgen, zusammen: $CO + 2Cl = COCl_2$; die Vereinigung lässt sich nach Schützenberger auch bewirken, indem man das Gemenge beider Gase über auf 400° erhitzten Platinschwamm leitet.

Manche Metalle, wie Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium, nach Stammer selbst Eisen, scheiden in der Glühhitze aus Kohlenoxyd Kohlenstoff ab, sich selbst in Oxyde verwandelnd. In niedriger Temperatur, bei etwa 80°, bewirkt Kalium keine Reduction, sondern es verbindet sich langsam mit dem Kohlenoxyd zu explosivem Kohlenoxydkalium; in höherer Temperatur dagegen entzündet es sich im Gase und macht dessen Kohlenstoffgehalt frei. Eben so kräftig, jedoch unter minder heftiger Reaction, wirken Natrium und Magnesium, doch erfolgt in allen Fällen die Zersetzung viel zu langsam, als dass sie ein Mittel abgeben könnte, das Kohlenoxyd der Mischung mit andren Gasen zu entziehen. ($Mg + CO = MgO + C$). Erhitztes Thallium ist ohne Wirkung.

Lässt man Kohlenoxyd auf erhitzte Metalloxyde einwirken, so erleiden viele derselben eine Reduction zu Metall, so z. B.

Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinnoxyd, Eisenoxyd, Nikeloxyd ($PbO + CO = Pb + CO_2$); andre werden in niedrigere Oxydationsstufen umgewandelt, wie Manganoxyd ($Mn_2O_3 + CO = 2\,MnO + CO_2$) und in allen Fällen bildet sich hierbei Kohlensäure. Schmelzendes Kaliumhydroxyd absorbirt darübergeleitetes Kohlenoxyd höchst allmählig unter Bildung von ameisensaurem Kalium ($KHO + CO = \begin{matrix} CHO \\ K \end{matrix}\Big\} O$) und ebenso, aber noch langsamer, wirkt Kaliumalkoholat.

Mehrere Schwefelmetalle bilden beim Erhitzen im Kohlenoxydstrome Kohlenoxysulfid. So das Schwefelsilber, welches dabei in Metall übergeht: $Ag_2S + CO = 2\,Ag + COS$; das Eisendisulfid (Schwefelkies), welches zu einfach Schwefeleisen wird: $FeS_2 + CO = FeS + COS$; das Schwefelmagnesium, welches damit ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Kohle giebt: $MgS + 2\,CO = MgO + C + COS$. (F. Reichel.) Leitet man Kohlenoxydgas über glühendes mehrfach Schwefelnatrium, so wird dieses zu einfach Schwefelnatrium reducirt, während Kohlenoxysulfid entweicht. Mengt man dem Polysulfid eine starke feuerbeständige Basis, z. B. gebrannten Kalk, bei, so vermag diese das Kohlenoxysulfid in dem Maasse, als es sich bildet, aufzunehmen. Hieraus erklärt sich die merkwürdige Thatsache, dass derartige Mischungen, in denen man den Kalk auch durch Bariumoxyd, Bariumhydroxyd, Natriumhydroxyd u. A. m. ersetzen kann, im glühenden Zustande das Kohlenoxyd vollkommen zu absorbiren vermögen, wenn es im langsamen Strome eine längere Schicht derselben passirt. Die Reaction lässt sich am besten durch zwei Gleichungen veranschaulichen:

$$Na_2S_5 + 4\,CO = Na_2S + 4\,COS$$

und

$$4\,COS + 8\,CaO = 4\,CaS + 4\,CaCO_3;$$

der Gesammtvorgang aber würde sein:

$$Na_2S_5 + 8\,CaO + 4\,CO = Na_2S + 4\,CaS + 4\,CaCO_3.$$

Wäre es nicht möglich, dass ein ähnlicher Vorgang bei der Ueberführung des Glaubersalzes in Rohsoda stattfände und liegt nicht überhaupt die Vermuthung nahe, dass das bis jetzt völlig unbeachtet gebliebene Kohlenoxysulfid bei manchen unserer Glüh- und Schmelzprocesse, soweit sie auf einer Wechselwirkung zwischen Schwefelmetallen und Kohlenoxyd bei gleichzeitiger Anwesenheit starker Basen beruhen, eine hervorragende, wenn auch nur vorübergehende Rolle spiele?

Es möge noch hinzugefügt werden, dass auch gebrannter und mit geschmolzenem sulfocyansaurem Kalium getränkter Kalk in

der Glühhitze das Kohlenoxyd zu absorbiren vermag, jedoch nur dann vollständig, wenn man es in sehr langsamem Strome darüberleitet ($K(CN)S + 2CaO + CO = K(CN) + CaS + CaCO_3$).

Chlormetallen vermag das Kohlenoxyd in höherer Temperatur den Chlorgehalt nicht zu entziehen, entgegen der Angabe von Göbel, nach welcher hierbei Phosgen entstehen sollte und die durch Stammer widerlegt worden ist.

Viele schwefelsaure Salze werden in höherer Temperatur durch Kohlenoxyd in Schwefelmetall umgewandelt, während Kohlensäure entsteht. Schwefelsaures Natrium scheint jedoch schwierig, schwefelsaures Magnesium gar nicht reducirt zu werden; die Sulfate des Silbers und Kupfers gehen unter Bildung von Kohlensäure und Kohlenoxysulfid in Metall über ($CuSO_4 + 5CO = Cu + 4CO_2 + COS$ (?)), die Sulfate des Eisen's und Blei's liefern ein Gemenge von Metall und Schwefelmetall ($2PbSO_4 + 9CO = Pb + PbS + 8CO_2 + COS$ (?)), schwefelsaures Mangan und Zink dagegen Oxysulfide ($2ZnSO_4 + 8CO = ZnO, ZnS + 7CO_2 + COS$ (?)).

Natriumamid, in Kohlenoxyd erhitzt, giebt Cyannatrium und Wasser: $NaH_2N + CO = Na(CN) + H_2O$ (Beilstein und Geuther); beim heftigem Glühen von Stickstoffmagnesium in einem Strome von Kohlenoxydgas erfolgt eine Umsetzung derart, dass sich Magnesiumoxyd, Cyan und Kohlenstoff bilden: $Mg_3N_2 + 3CO = 3MgO + 2CN + C$. (Briegleb und Geuther.)

Auch die Auflösungen mancher Metallsalze werden durch Kohlenoxyd reducirt. Aus Goldchlorid wird beim Einleiten des Gases allmählig Gold gefällt, während Kohlensäure entweicht ($2AuCl_3 + 3H_2O + 3CO = 2Au + 6HCl + 3CO_2$); Platinlösungen werden fast nicht verändert und nur bei langer Einwirkung scheidet sich daraus Platin ab, dagegen fällt Kohlenoxyd aus Palladiumlösungen namentlich beim Erwärmen leicht und rasch alles Palladium in Gestalt eines schwarzen Pulvers.

Löslichkeit. In Wasser ist das Kohlenoxyd wenig löslich. Der Absorptionscoëfficient beträgt nach Bunsen und Pauli für 1 Vol. Wasser von $t^0 = 0{,}032874 - 0{,}00081632\,t + 0{,}000016421\,t^2$ Vol. Kohlenoxyd, also bei $20^0 = 0{,}02311$ Vol.; etwas grösser ist das Lösungsvermögen des Alkohols, von dem 1 Vol. zwischen 0 und 25° gleichbleibend 0,20443 Vol. aufnimmt. (Carius).

Manche Metalle vermögen in höherer Temperatur Kohlenoxyd in geringer Menge aufzunehmen und geben es beim Glühen im Vacuum wieder ab. So absorbirt Eisen in dunkler Rothgluth 4,15 Vol. des Gases, gefrittetes Silber 0,15 Vol., dünngewalztes

Gold 0,25 Vol. des Gases, auch schmelzendes Kupfer soll nach Caron etwas Kohlenoxyd aufnehmen und es beim Erkalten wieder entlassen.

Eigentliche Absorptionsmittel für Kohlenoxyd existiren wenige. Platinchlorür vereinigt sich mit demselben beim gelinden Erhitzen zu mehreren sublimirbaren Verbindungen, die sich jedoch leicht zersetzen und mit Wasser sofort unter Ausscheidung von Platinmohr zerfallen (Schützenberger). Durch Aetzkalien, sowie auch durch Barium- und Calciumhydroxyd, soll das Kohlenoxyd in Gegenwart von Wasser, oder besser noch von Aether, Aethyl- oder Methylalkohol, unter Bildung von ameisensauren Salzen absorbirt werden (Berthelot), jedenfalls aber erfolgt die Aufnahme höchst langsam.

Das beste Absorptionsmittel für Kohlenoxydgas ist eine Auflösung von Kupferchlorür, welche je nach ihrer Beschaffenheit verschiedene Mengen dieses Gases aufzunehmen vermag und zwar steht die absorbirte Quantität Kohlenoxyd in bestimmtem, sich gleichbleibenden Verhältniss zu der Menge des in der Lösung enthaltenen Kupferchlorürs, derart, dass auf 1 Mol. $Cu_2 Cl_2$ jederzeit annähernd 1 Mol. CO kommt. Man darf deshalb annehmen, dass sich hierbei eine feste chemische Verbindung bildet, dieselbe, welche sich in Gestalt weisser, perlglänzender, oft prächtig schillernder Krystallblätter ausscheidet, wenn man eine gesättigte Auflösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure hinreichend lange mit Kohlenoxydgas behandelt. (Berthelot's Verbindung.)

Nach Versuchen von F. Reichel absorbiren verschiedene Lösungsmittel für Kupferchlorür, die durchweg bei mittler Temperatur mit dem Salze gesättigt worden waren, folgende Kohlenoxydmengen:

Lösung in	100 G. Th. Lösung enthalten $Cu_2 Cl_2$ G. Th.	100 G. Th. Lösung absorbiren CO. G. Th.	100 Vol. Lösung absorbiren CO. Vol.	Molekularverhältniss. $Cu_2Cl_2 : CO$.
Chlorwasserstoffsäure v. 1,20 Sp. G.	23,83.	3,484.	3886.	1 : 1,03.
desgl. „ 1,15 „ „	17,20.	2,080.	2124.	1 : 0,85.
desgl. „ 1,10 „ „	12,82.	1,571.	1190.	1 : 0,87.
Ammoniak „ 0,955 „ „	10,66.	1,671.	1480.	1 : 1,10.
Chlornatriumlösung, gesättigt . . .	5,13.	0,580.	577.	1 : 0,80.
Chlorkaliumlösung, „ . . .	3,23.	0,400.	392.	1 : 0,87.
Unterschwefligsaures Natrium gesättigt	8,91.	0.	0.	1 : 0.

Berücksichtigt man die Veränderlichkeit der Kupferchlorürlösungen im Allgemeinen und den Umstand, dass mehrere der bei den vorstehenden Versuchen angewendeten Flüssigkeiten wiederholt mit Luft in Berührung gekommen waren, was die theilweise Bildung von indifferentem Kupferchlorid zur Folge haben musste[1]), so lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass 1 Mol. vorhandenes Kupferchlorür durchweg 1 Mol. Kohlenoxyd absorbirt hatte und die Berthelot'sche Verbindung somit in allen Fällen gebildet worden war. Nur die Lösung des Kupferchlorürs in unterschwefligsaurem Natrium macht eine Ausnahme; sie absorbirt überhaupt kein Kohlenoxyd, jedenfalls weil sie nicht Kupferchlorür, sondern unterschwefligsaures Kupferoxydul enthält.

Es scheint aus den vorstehenden Beobachtungen hervorzugehen, dass das Kupferchlorür, sobald es sich in Lösung befindet, das Kohlenoxyd in gleicher Weise und in gleichem molekularem Verhältniss direct aufzunehmen vermag, wie das Chlor oder den Sauerstoff und dass die Berthelot'sche Verbindung aufgefasst werden kann als ein Kupferchlorid, in welchem die Hälfte des Chlors durch Carbonyl ersetzt worden ist, oder als ein Kupferoxychlorid, in welchem dieses Radical die Stelle des Sauerstoffs eingenommen hat:

$Cu_2 \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.$; $Cu_2 \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ O'' \end{matrix} \right.$; $Cu_2 \left\{ \begin{matrix} Cl_2 \\ CO'' \end{matrix} \right.$;

Kupferchlorid; (verdoppelte Formel.) Kupferoxychlorid; Berthelot's Verbindung.

Die mit Kohlenoxyd gesättigte Lösung des Kupferchlorürs in Chlorwasserstoffsäure kann mit viel Wasser verdünnt werden, ohne dass sich Kupferchlorür abscheidet, doch hält sie im Allgemeinen das Kohlenoxyd ziemlich lose gebunden und lässt es beim Erwärmen oder im Vacuum wieder entweichen. Auch Gase, die man in andauerndem Strome durch die Flüssigkeit führt, vermögen einen Theil des gelösten Kohlenoxyds mechanisch mit sich fortzureissen und daher kommt es, dass Kohlenoxyd in durch irgend welche Gasarten verdünntem Zustande weit schwieriger von der Kupferchlorürlösung absorbirt wird, wie im reinen.

Kaliumhydroxyd giebt in Kohlenoxydlösungen einen anfänglich gelben, jedoch sogleich schwarz werdenden Niederschlag, welcher

[1]) Die Versuche hatten nicht eigentlich wissenschaftlichen, sondern mehr praktischen Zweck und sollten dazu dienen, die beste Absorptionsflüssigkeit für Kohlenoxydgas ausfindig zu machen.

zuletzt aus metallischem Kupfer in feinster Zertheilung besteht; dabei entwickelt sich unter Aufbrausen Kohlensäure:

$$Cu_2\left\{\begin{matrix}Cl_2\\CO\end{matrix}\right. + 2\,KHO = 2\,Cu + 2\,K\,Cl + H_2\,O + CO_2.$$

Verdünnt man die kohlenoxydhaltige Kupferchlorürlösung mit Wasser und fügt ihr sodann Palladiumchlorür zu, so scheidet sich augenblicklich blauschwarzes feinzertheiltes Palladium ab:

$$Cu_2\left\{\begin{matrix}Cl_2\\CO\end{matrix}\right. + Pd\,Cl_2 + H_2\,O = Cu_2\,Cl_2 + Pd + 2\,H\,Cl + CO_2.$$

Erkennung.

In reinem Zustande verräth sich das Kohlenoxyd durch seine Brennbarkeit, die blaue Farbe seiner Flamme und die Beschaffenheit seiner Verbrennungsproducte. Die Flamme des Kohlenoxyds giebt keinen Wasserbeschlag, bildet mit Ammoniak keine Nebel, trübt aber augenblicklich Barytwasser.

Hat man das Kohlenoxyd in Lösung, so lässt es sich durch die Palladiumreaction auf das Schärfste nachweisen. Man verdünnt eine Probe der Flüssigkeit und fügt einen Tropfen Natriumpalladiumchlorür zu; es entstehen dann sofort dunkle Wolken oder ein schwarzer Niederschlag von metallischem Palladium. Bei längerem Stehen unter Luftzutritt löst sich das ausgeschiedene Palladium allmählig wieder auf.

Sechste Gruppe.

Stickoxyd. NO.

Mol. Gew. 30; Vol. Gew. 15; Spec. Gew. 1,039; Litergewicht 1,3440 g. proc. Zusammensetzung: 46,67 G. Th. N, 53,33 G. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. NO = 1 Vol. N + 1 Vol. O.

Eigenschaften.

Das Stickoxyd (eigentlich Stickstoffoxyd) ist ein farbloses Gas, dessen Geschmack und Geruch nicht wahrgenommen werden können, weil es sich in Berührung mit Luft sofort oxydirt. Es besitzt neutrale Reaction und anscheinend Permanenz, wenigstens verdichtet es sich bei Abkühlung auf —110° bei einem gleichzeitigen Druck von 50 Atm. noch nicht zur Flüssigkeit.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Das Stickoxydgas ist nicht eigentlich brennbar, wohl aber im höchsten Grade oxydabel und vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Feuererscheinung mit dem Sauerstoff zu Untersalpetersäure ($NO + O = NO_2$), die dann in Gestalt von gelbrothen

Dämpfen auftritt. Die Bildung von Untersalpetersäure erfolgt, sobald Wasser und Basen abwesend sind, jederzeit, mag der Sauerstoff in ungenügendem Maasse, oder im Ueberschuss zutreten; wirkt gleichzeitig Wasser in hinreichender Menge ein, so vermag die Oxydation bis zur Bildung von Salpetersäure vorzuschreiten, ja nach Lampadius bewirkt Sauerstoff, den man durch Wasser von 52° abgesperrt hat, die Oxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure unter schwacher Verpuffung. Nach Fischer entsteht dabei, neben Salpetersäure, stets etwas salpetrige Säure. Lässt man ein Gemenge von Sauerstoff mit sehr überschüssigem Stickoxyd auf Kalilauge wirken, so entsteht salpetrigsaures Salz, indem beide Gase im Volumverhältniss von 1 : 4 zusammentreten. Auch beim Passiren eines erhitzten Rohres vereinigen sich Sauerstoff und überschüssiges Stickoxyd zu salpetriger Säure (Hasenbach.)

Beim Erhitzen für sich, z. B. beim fortgesetzten Electrisiren oder beim Hindurchleiten durch ein glühendes mit Platindraht gefülltes Rohr, zerfällt das Stickoxyd in Stickstoff und Untersalpetersäure ($2\,NO = N + NO_2$), ist gleichzeitig Wasser vorhanden, so entstehen Stickstoff und Salpetersäure ($5\,NO + H_2O = 3\,N + 2\,H\,NO_3$.) Obwohl selbst höchst oxydabel, vermag das Stickoxyd doch auch an manche Körper Sauerstoff abzugeben und selbst die Verbrennung einiger zu unterhalten. Die Sauerstoffabgabe ist entweder eine vollkommene oder nur eine theilweise, in welch' letzterem Falle das Stickoxyd zu Stickoxydul reducirt wird. Eine entzündete Kerze, brennender Schwefel, schwach brennender Phosphor verlöschen im Stickoxydgase, lebhaft brennender Phosphor jedoch fährt fast mit derselben Intensität darin zu brennen fort, wie im Sauerstoff und glimmende Kohle erglüht darin lebhafter, als in der Luft. Leitet man das Stickoxydgas durch eine Schicht glühender Kohle, so bildet ein Volumen desselben ½ Vol. Stickstoff und ½ Vol. Kohlensäure ($2\,NO + C = 2\,N + CO_2$). Ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff verpufft nicht durch den electrischen Funken, brennt aber bei Annäherung einer Flamme mit weissem Lichte ab, wobei es unentschieden ist, ob nicht etwa der zutretende atmosphärische Sauerstoff die Verbrennung bewirkt, was um so wahrscheinlicher ist, als eine Wasserstoffflamme im reinen Stickoxydgase verlöscht. Lässt man auf das Gasgemenge Platinschwamm einwirken, so verwandelt es sich in Wasser und Ammoniak und wenn man hierbei 2 Vol. Stickoxyd auf 5 Vol. Wasserstoff anwendet und dieses Gemisch in feinem Strahl auf den erhitzten Platinschwamm leitet,

so erfolgt die Verbindung sogar unter Erglühen des letzteren ($NO + 5\,H = H_3\,N + H_2\,O$). Mit Kohlenoxydgas giebt das Stickoxyd kein explosives Gemenge, mit Schwefelwasserstoff soll es sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Stunden derart zersetzen, dass Stickoxydul und Schwefelammonium entstehen, was unwahrscheinlich ist und auch von Leconte bestritten wird. Auf leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas wirkt Stickoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend ein; lässt man aber durch das Gemenge dieser Gase den electrischen Funken schlagen, oder lässt man zu demselben eine Blase Sauerstoff treten, so tritt unter heller Lichtentwickelung Verpuffung ein, wobei Stickstoff übrig bleibt ($H_3\,P + 4\,NO = H_3\,PO_4 + 4\,N$). Ein mit besonders glänzendem Lichte verbrennendes Gemisch erhält man, wenn man Stickoxyd mit dem Dampf des Schwefelkohlenstoffs belädt, indem man z. B. das Gas durch mit Schwefelkohlenstoff befeuchtete Baumwolle leitet. Die Flamme dieses Gemisches ist grünlichweiss, höchst glänzend und von grosser chemischer Wirksamkeit, so dass ihr Licht, gleich dem Sonnen- und Magnesiumlichte, Chlorknallgas zum Verpuffen bringt. Mit Ammoniak bildet Stickoxyd ein explodirendes Gemenge, welches sich durch den electrischen Funken zur Entzündung bringen lässt ($2\,H_3\,N + 3\,NO = 3\,H_2\,O + 5\,N$), bei gewöhnlicher Temperatur aber sich langsam in Wasser, Stickstoff und Stickoxydul umsetzt.

Auch an mehrere Metalle tritt das Stickoxyd zum Theil unter Feuererscheinung seinen Sauerstoff ab. Erhitztes Kalium verbrennt darin, während Natrium bei der Hitze einer Lampe ohne Wirkung bleibt. Magnesium, entzündet und in Stickoxyd gebracht, brennt darin mit grosser Lebhaftigkeit und höchstem Glanze weiter und auch Eisen, Zink und Arsen entziehen ihm beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig, $^1/_2$ Vol. Stickstoff zurücklassend.

In gleicher Weise vermögen oxydable Metalloxyde dem Stickstoffoxyd den Sauerstoff zu entziehen, wenn man sie darin erhitzt. Treffen dagegen Superoxyde und Metallsäuren bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser mit Stickoxyd zusammen, so ist die Wirkung eine umgekehrte; sie werden reducirt, indem sich salpetrigsaures Salz bildet. So wirken z. B. Manganoxyd und Mangansuperoxyd, Mennige, Bleisuperoxyd ($PbO_2 + 2\,NO = Pb\,(NO_2)_2$). Goldchlorid und Uebermangansäure in wässriger Lösung verwandeln das Stickoxyd in Salpetersäure (z. B. $2\,Au\,Cl_3 + 4\,H_2\,O + 2\,NO = 2\,Au + 6\,H\,Cl + 2\,H\,NO_3$).

Wasserdampf wirkt weder in niederer noch in höherer Temperatur auf Stickoxyd ein, führt man aber ein Gemenge beider über glühendes Eisen, so wird Ammoniak gebildet, während sich das Eisen in Oxydoxydul verwandelt: $8\,NO + 12\,H_2O + 15\,Fe = 8\,H_3N + 5\,Fe_3O_4$. Die Umwandlung des Stickoxyds in Ammoniak tritt ferner ein, wenn man dasselbe mit Schwefelwasserstoff zusammen durch eine glühende Schicht Natronkalk leitet, oder wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur mit der wässrigen Lösung der Schwefelalkalimetalle und Eisen- oder Zinkfeile in Berührung bringt. In letzterem Falle wird neben Ammoniak Stickoxydul gebildet. Dieselbe Erscheinung beobachtet man, wenn man an Stelle des alkalischen Schwefelmetalls schwefelsaures Kalium oder Natrium bei Gegenwart von Wasser auf das Stickoxyd einwirken lässt.

Schwefelkalium in trockenem Zustande verwandelt schon bei gewöhnlicher Temperatur das Stickoxyd in Stickoxydul, welches das halbe Volumen einnimmt, erhitztes Schwefelbarium reducirt es zu Stickstoff.

Schweflige Säure wirkt ebenfalls reducirend auf Stickoxyd, jedoch nur bei Gegenwart von Wasser. Sperrt man 2 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. schwefliger Säure über Wasser ab, so verdichten sie sich in einigen Stunden zu 1 Vol. Stickoxydul, während Schwefelsäure in Lösung geht: $2\,NO + SO_2 + H_2O = N_2O + H_2SO_4$. Nach R. Weber erfolgt diese Verdichtung jedoch bei 22,5° selbst in 14 Tagen nicht vollständig und auch bei der Temperatur der Bleikammern ist sie keine rasche.

Chlor tritt, gleich dem Sauerstoff, mit Stickoxyd direct zu einem hellorangegelben Gase zusammen, welche je nach dem obwaltenden Verhältniss Chlorsalpetrige Säure ($NO + Cl = NO\,Cl$) oder Chloruntersalpetersäure ($NO + 2\,Cl = NO\,Cl_2$) sein kann und sich bei — 15 bis 20° zur tief rothbraunen Flüssigkeit verdichten lässt. In gleicher Weise wirkt Brom. In Wasser vertheiltes Jod vermag das Stickoxyd zu Salpetersäure zu oxydiren ($NO + 4\,J + 2\,H_2O = H\,NO_3 + 4\,H\,J$), Jodkalium wird durch das Gas nicht verändert, sobald alle Luft ferngehalten ist.

Mit Salpetersäure setzt sich das Stickoxyd unter Bildung von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure um, je nachdem deren Concentration eine geringere oder grössere ist. Beim Einleiten des Gases in Salpetersäure von 1,25 Sp. G. entsteht namentlich salpetrige Säure und die Flüssigkeit wird blau; beträgt das specif. Gewicht der Säure 1,35, so zeigt sich grüne, ist es 1,45,

gelbe Farbe, indem letzterenfalls vorwiegend Untersalpetersäure gebildet wird.

In Wasser ist das Stickoxyd wenig löslich und zwar nimmt 1 Vol. desselben bei mittler Temperatur 0,05 Vol. desselben auf. Etwas reichlicher wird es von absolutem Alkohol aufgenommen; nach Carius ist der Absorptionscoëfficient zwischen 0 und 25° bei $t^0 = 0{,}31606 - 0{,}0034870\,t + 0{,}000049\,t^2$ Maass, also nimmt 1 Vol. Alkohol bei $20^0 = 0{,}2659$ Vol. Stickoxyd auf. Löslichkeit.

Kalilauge vermag das Stickoxyd nicht zu absorbiren und ebensowenig wird es von Schwefelsäure aufgenommen. Das beste Absorptionsmittel für Stickoxyd bildet die Lösung der Eisenoxydulsalze, welche sich damit tief schwarzbraun färbt. Die Behauptung Lenssen's, dass diese Färbung bei völligem Luftabschluss nicht einträte und dass sie von Untersalpetersäure herrühre, fand F. Reichel nicht bestätigt, wie sie auch bereits von Kalle und Prickarts widerlegt worden ist. Die dunkelfarbige Lösung lässt beim Erhitzen oder im Vacuum das Stickoxyd wieder entweichen, wobei ein kleiner Theil desselben sich in Stickoxydul verwandelt, während etwas Eisenoxydsalz gebildet wird. Sie zeigt Reactionen, welche von denjenigen der Eisenoxydulsalze abweichen und giebt z. B. mit Kaliumhydroxyd einen grauweissen, mit phosphorsaurem Natrium einen rothbraunen, mit oxalsaurem Kalium keinen Niederschlag. Concentrirter Schwefelsäure, zu welcher man die Flüssigkeit behutsam und unter Vermeidung von Erwärmung setzt, ertheilt sie eine purpurrothe, bei Verdünnung rosenrothe Färbung.

Das Absorptionsvermögen der Eisenoxydullösungen für Stickoxyd beträgt so viel, dass auf 2 Mol. Eisenoxydulsalz nahezu 1 Mol. Stickoxyd kommt, wobei es gleichgültig ist, ob man Eisenvitriol oder Eisenchlorür anwendet und ob die Lösung neutral oder sauer ist. Da Eisenchlorür beträchtlich leichter löslich ist, als Eisenvitriol, so würde dasselbe als Absorptionsmittel vorzuziehen sein, wenn es nicht mehr zur Oxydation neigte. Besonders reichlich vermag die Lösung des Eisenchlorürs in Alkohol das Stickoxyd zu absorbiren, selbst trocknes Eisenchlorür nimmt 2 bis 3,66 p. C. seines Gewichts desselben auf. In den meisten Fällen genügt zu Absorptionsversuchen eine Auflösung von 1 G. Th. Eisenvitriol in 2 G. Th. Wasser, welche ihr 12faches Volumen Stickoxyd verschluckt.

Die dunkle Färbung, welche Eisenoxydullösungen beim Zusammentreffen mit Stickoxyd annehmen, dient gleichzeitig als Erkennung.

Erkennungsmittel für dieses Gas. Ueberschichtet man concentrirte Schwefelsäure behutsam mit stickoxydhaltiger Eisenoxydullösung, so zeigt sich an der Berührungsstelle eine purpurrothe bis rosenrothe Zone. Ausserdem verräth sich das Stickoxyd, sobald es an die Luft tritt, durch die Entstehung gelbrother Dämpfe von Untersalpetersäure, welche angefeuchtetes Jodkaliumstärkepapier augenblicklich tief blau färben.

Siebente Gruppe.

Stickoxydul, Wasserstoff, Grubengas, Aethylen, Acetylen, Kohlenoxysulfid, Stickstoff.

---

a. Stickoxydul. N_2O.

Mol. Gew. 44; Vol. Gew. 22: Spec. Gew. 1,5233; Litergewicht 1,9712 g.; proc. Zusammensetzung: 63,64 G. Th. N, 36,36 G. Th. O; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. N_2O = 2 Vol. N + 1 Vol. O.

Eigenschaften.

Das Stickoxydul oder Stickstoffoxydul ist ein farbloses Gas von schwachem, angenehmem Geruch und süsslichem Geschmack, welches keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigt und kurze Zeit ohne schädliche Wirkung eingeathmet werden kann, wobei es höchst merkwürdige Erscheinungen hervorruft. Schon bei den ersten Athemzügen schwinden die Sinne, während sich ein seltsames Trommeln in den Gehörorganen bemerkbar macht. Der Puls beginnt langsamer zu schlagen, durch den ganzen Körper geht das Gefühl äussersten Wohlbehagens und in Kurzem tritt Berauschung, Neigung zur Heiterkeit, zuweilen sogar unbezwingbare Lachlust ein, die aber eben so schnell in Traurigkeit umschlagen kann. Bei fortgesetztem Einathmen folgt Gefühllosigkeit, sodann totales Schwinden des Bewusstseins und endlich der Tod. Unterbricht man die Einathmung des Stickoxydulgases rechtzeitig und führt an seiner Stelle Luft in die Lungen, so tritt sogleich der normale Zustand wieder ein, ohne dass sich üble Nachwirkungen bemerkbar machen.[1])

[1]) Man benutzt das Stickoxydul seiner berauschenden und schmerzstillenden Wirkung halber, der es auch die Bezeichnung „Lust- oder Lachgas“ dankt, in der Neuzeit viel zur Ausführung zahnärztlicher Operationen, bei welchen es als Narcoticum dient. Zu diesem Zwecke wird es im Grossen dargestellt und in comprimirten Zustande in den Handel gebracht. Obwohl erst seit 1868 eingeführt, belief sich der Verbrauch im Jahre 1873 doch schon auf 202,252 Gallonen = 918,810 Liter. (O. Liebereich, Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie, erstattet von A. W. Hofmann.)

Das Stickoxydul ist ein coërcibles Gas und verdichtet sich bei 0° und einem gleichzeitigen Druck von 50 Atm. zu einer farblosen, schwach lichtbrechenden, sehr beweglichen Flüssigkeit von 0,9369 sp. G., die bei —87,9° siedet und bei — 115° zur weissen krystallinischen Masse erstarrt. Mit Schwefelkohlenstoff gemischt, bringt sie unter der Luftpumpe eine Temperaturerniedrigung auf —140° hervor.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Beim Erhitzen bis zur Rothgluth, sowie beim Durchschlagen electrischer Funken zerfällt das Stickoxydul in Stickstoff und Sauerstoff, welche das 1½fache Volumen einnehmen. Gleichzeitig wird eine geringe Menge Untersalpetersäure gebildet. Es ist nicht brennbar, unterhält aber die Verbrennung andrer Körper lebhafter als die Luft und ähnelt in dieser Hinsicht dem Sauerstoff. Ein glimmender Spahn entflammt sich daran, erhitzte Kohle glüht hell darin auf, ein Licht brennt darin mit glänzender Flamme weiter. Phosphor lässt sich im Stickoxydulgase nur zur Entzündung bringen, wenn man ihn mit einem weissglühenden Eisen berührt, Schwefel brennt darin nur weiter, wenn er in bereits lebhaft brennenden Zustande in das Gas gebracht wird, erhitztes Bor erglüht darin und verbrennt zu Borsäure und etwas Stickstoffbor. Bei allen diesen Verbrennungen entsteht aus 1 Vol. Stickoxydul 1 Vol. Stickstoff.

Mit brennbaren Gasen giebt das Stickoxydul Gemenge, welche durch den electrischen Funken oder bei Annäherung einer Flamme verpuffen. Ein Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickoxydul liefern bei der Entzündung 1 Vol. Stickstoff; bei Mangel an Wasserstoff entsteht gleichzeitig etwas Salpetersäure, während bei Wasserstoffüberschuss auch Ammoniak gebildet wird. Ammoniak, Kohlenwasserstoffgas, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd bilden mit Stickoxydul ebenfalls Gemische, die unter Verpuffung verbrennen.

Leitet man ein Gemenge von Stickoxydul mit überschüssigem Wasserstoff über kalten Platinschwamm, so bleibt dieser ohne Wirkung, erwärmt man ihn aber gelinde, so wird sogleich Ammoniak und Wasser gebildet: $N_2O + 8H = 2H_3N + H_2O$. Dagegen ist beim Ueberleiten des Gases über glühenden Natronkalk keine Ammoniakbildung zu bemerken.

Erhitzte Metalle bewirken ebenfalls die Zerlegung des Stickoxydulgases. Eine stark erhitzte Uhrfeder verbrennt darin unter Funkensprühen, ähnlich wie im Sauerstoffgase, glühendes Mangan, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Zinn oxydiren sich darin und

lassen ein unverändertes Volumen Stickstoff übrig. Dagegen verbrennen Kalium und Natrium anfänglich zu Superoxyden, die sich allmählig in salpetrigsaure Salze verwandeln, wobei jedoch ein Rest von Stickstoff und Sauerstoff bleibt.

Oxydable Flüssigkeiten, wie Zinnoxydullösungen, Schwefelkalium, schwefligsaure Salze, Eisenoxydulsalze vermögen das Stickoxydul nicht zu reduciren und bleiben ohne jedwede Wirkung. Auch die alkalische Auflösung der Pyrogallussäure bewirkt keine Sauerstoffentziehung und erleidet deshalb in Berührung mit Stickoxydul keine Bräunung.

Das Stickoxydul hat keine Neigung Sauerstoff aufzunehmen und sich in eine höhere Oxydationsstufe zu verwandeln. Selbst beim Erhitzen mit Sauerstoffgas bleibt es unverändert und Chromsäure, Uebermangansäure, unterchlorige Säure verändern es nicht, dagegen bewirkt nach Deiman rauchende Salpetersäure eine Volumveränderung. Chlorwasserstoffgas setzt sich mit dem Stickoxydul nicht um und wenn man letzteres in concentrirte Salzsäure leitet, in welcher sich etwas Blattgold befindet, so wird das Gold nicht gelöst.

Das Stickoxydul vermag mit Basen zu untersalpetrigsauren Salzen oder Nitrosylsalzen zusammenzutreten, deren Eigenschaften sehr wenig gekannt sind.

Löslichkeit. In Wasser ist das Stickoxydul beträchtlich löslich. Ein Vol. Wasser absorbirt bei 0,76 m. Druck bei

0°	1,3052	Vol.
5°	1,0954	„
10°	0,9196	„
15°	0,7778	„
20°	0,6700	„
25°	0,5962	„

und nach Carius ist der Absorptionscoëfficient $1{,}30521 - 0{,}0453620\,t + 0{,}00068430\,t^2$. Die wässrige Lösung zeigt süsslichen Geschmack und giebt das Gas bei Siedhitze unverändert wieder ab.

Auch Alkohol, Aether, flüchtige und fette Oele vermögen das Stickoxydul zu absorbiren; für Weingeist ist der Absorptionscoëfficient $4{,}17805 - 0{,}0698160\,t + 0{,}0006090\,t^2$ (Carius), also nimmt 1 Vol. Alkohol bei 20° 3,0253 Vol. Stickoxydul auf.

Chemisch wirkende Lösungsmittel, eigentliche Absorptionsmittel für das Stickoxydul haben sich bis jetzt nicht auffinden lassen.

Das Stickoxydul ist ein schwierig erkennbares Gas und kann leicht mit dem Sauerstoff verwechselt werden, da es diesem in seinem Verhalten sehr ähnelt. Es unterscheidet sich von demselben hauptsächlich dadurch, dass es mit Stickoxyd keine braunen Dämpfe giebt und alkalisches Manganchlorürpapier nicht bräunt. Dagegen bildet es beim Erhitzen mit Kohle Kohlensäure, die sich leicht durch die Trübung erkennen lässt, welche sie in Barytwasser hervorruft. Bevor man ein Gasgemenge auf einen Gehalt an Stickoxydul prüfen kann, ist es nöthig, dasselbe vollkommen von Sauerstoff zu befreien, indem man es eine alkalische Pyrogallussäurelösung passiren lässt, welche allen Sauerstoff zurückhält, ohne das Stickoxydul zu absorbiren. Erkennung.

b. Wasserstoff. H.

At. Gew. 1,0; Mol. Gew. 2,0; Vol. Gew. 1,0; Spec. Gew. 0,06926. Litergewicht 0,0896 g.

Der Wasserstoff ist ein elementares Gas ohne Farbe, Geruch und Geschmack und ohne jedwede Einwirkung auf Pflanzenfarben. Bis jetzt ist es nicht gelungen, ihn in einen andren Aggregatzustand überzuführen und selbst unter einem Druck von 2790 Atmosphären verdichtete er sich nicht zur Flüssigkeit. Wasserstoffgas kann nicht eingeathmet werden, weil es den Respirationsprocess nicht zu unterhalten vermag, doch zeigt es nicht eigentlich schädliche Wirkungen und mit Luft gemischt ist es längere Zeit hindurch athembar. Eigenschaften.

Der Umstand, dass Wasserstoff von vielen Metallen eingeschlossen wird, wobei diese ihre Eigenschaften zwar verändern, den metallischen Character aber behalten, sowie das ganze Verhalten der hierbei entstehenden legirungähnlichen Verbindungen, lassen vermuthen, dass der Wasserstoff ein Metall sei und zwar ein Metall von ausserordentlicher Flüchtigkeit.

Der Grad der Einschliessung (Occlusion) des Wasserstoffs ist zum Theil abhängig von der Temperatur und ausserdem bei verschiedenen Metallen sehr verschieden. Es nehmen auf:

Schmiedeisen bei dunkler Glühhitze	0,46	bis 1,00	Vol.
Kupfer, schwammförmig, bei Rothgluth	0,60		„
Kupferdraht „ „	0,306		„
Silberdraht „ „	0,211		„
Silber, gesintert „ „	0,907	bis 0,938	„
Gold „ „	0,48		„

Platindraht aus geschmolz. Platin	bei Rothgluth	0,17		Vol.
Platinschwamm	„ „	1,48		„
Platin, geschweisst	„ „	3,83	bis 5,53	„
Platinfolie	„ 230°	1,45		
„	„ 97 b. 100°	0,76		
Palladiumfolie	„ 20°		376	„
„	„ 90 b. 97°		643	„
„	„ 245°		526	„
Palladium, electrolyt. abgeschieden	„ 11°		982	„

Auch bei der Electrolyse des Wassers wird der freiwerdende Wasserstoff von vielen Metallen aufgenommen, wenn diese die negative Electrode bilden, so z. B. vom Eisen, Nickel, Platin, von manchen Legirungen, ganz besonders aber vom Palladium. Aus den veränderten Eigenschaften des mit Wasserstoff beladenen Palladiums hat Graham den Schluss gezogen, dass der Wasserstoff, wenn man ihn im festen Zustande zu isoliren vermöchte, ein weisses, magnetisches Metall von ziemlicher Zähigkeit, erheblichem electrischen Leitungsvermögen und ohngefähr dem specifischen Gewicht 0,733 sein würde.

Die Legirungen des Wasserstoffs mit andren Metallen geben beim stärkeren Erhitzen, insbesondere im Vacuum, den Wasserstoff in gasförmigem Zustande ab; sie zeichnen sich im Allgemeinen durch das Vermögen aus, in hohem Grade reducirend zu wirken, ein Beweis, dass der in verdichteter Gestalt darin enthaltene Wasserstoff sich im Zustande grosser Activität befindet.

Auf der merkwürdigen Lösungsaffinität, welche die Metalle dem Wasserstoff gegenüber äussern, scheint auch ihr Vermögen zu beruhen, dieses Gas in der Glühhitze durchzulassen, von ihm durchdrungen zu werden. So liess nach Graham ein Platinrohr von 1,1 mm. Wandstärke bei heller Rothgluth 489,2 cc. Wasserstoff pro Quatratmeter Oberfläche durchgehen und bei einer Palladiumwand von 1 mm. Stärke betrug die Durchgangsgeschwindigkeit bei Goldschmelzhitze 3992,22 cc. pro Quadratmeter in der Minute.

Wasserstoff vereinigt sich leicht mit dem Sauerstoff, er ist ein brennbares Gas. Das Verbrennungsproduct ist Wasser ($2\,H + O = H_2\,O$) die Flamme selbst besitzt weder Farbe noch Leuchtkraft, ist deshalb kaum sichtbar, entwickelt aber ausserordentliche Hitze. Man bedient sich ihrer zur Erzeugung der höchsten Temperaturgrade und verwendet sie zum Schmelzen

strengflüssiger Metalle. Diess gilt insbesondere von der durch reines Sauerstoffgas angefachten Wasserstoffflamme (Knallgasgebläse), deren hohe Temperatur sichtbar wird, wenn man einen unschmelzbaren und nichtverdampfbaren Körper, wie z. B. gebrannten Kalk, oder Zirkonerde, in sie einführt, welche Stoffe dann unter lebhaftem Erglühen ein blendendes Licht ausstrahlen. Nach Frankland erlangt auch die blosse Wasserstoffflamme bei einem Druck von 10 Atm. Leuchtkraft.

Mengt man Wasserstoff mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen (Luft), so erhält man das Knallgas, eine Mischung, welche bei Annäherung einer Flamme mit furchtbarem Knall und unter Zerschmetterung des Aufbewahrungsgefässes blitzschnell abbrennt. Die Detonation ist am heftigsten, wenn Wasserstoff und Sauerstoff in reinem Zustande und im Volumenverhältniss von 2 : 1 angewendet werden. Beimengung von andren Gasen erschwert die Entzündung und schwächt durch Abkühlung, vielleicht auch auf andre Weise, die Verpuffung ab. Die Entzündung des Knallgases wird auch herbeigeführt durch den electrischen Funken, durch rasches Zusammendrücken und durch mehrere feinzertheilte Metalle, insbesondere durch schwammiges Platin und Palladium. Zur vollständigen Verbrennung von 1 Vol. Wasserstoff in atmosphärischer Luft sind 2 ½ Vol. der letzteren erforderlich.

Ein noch leichter explodirendes Gemenge bildet der Wasserstoff mit dem Chlor. Mischt man beide Gase zu gleichen Raumtheilen, so erhält man ein Gemenge, welches durch den electrischen Funken, durch einen flammenden Körper, ja selbst bei Belichtung durch die Sonne, durch brennendes Magnesium oder die Stickoxyd-Schwefelkohlenstoffflamme unter heftigster Explosion abbrennt. (Chlorknallgas.) Zerstreutes Tageslicht bewirkt die Vereinigung beider Gase nur allmählig und das Product derselben ist in dem einen, wie in dem andren Falle Chlorwasserstoff (H + Cl = H Cl.) Waltet das Chlorgas vor, wendet man z. B. auf 1 Vol. Wasserstoff 1 ½ bis 2 Vol. Chlor an, so explodirt das Gemenge schon im zerstreuten Tageslichte. Dagegen vermag Platinschwamm die Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff nicht herbeizuführen.

Schwieriger und nur bei Anwendung höherer Temperatur vereinigen sich Jod und Brom mit dem Wasserstoff, während sich Phosphor überhaupt nicht direct damit verbinden lässt. Schwefel tritt mit Wasserstoff ebenfalls ziemlich schwierig zu Schwefelwasserstoff zusammen; am besten erfolgt die Vereinigung, wenn man Schwefeldampf mit Wasserstoffgas durch eine auf 400° erhitzte

Bimssteinschicht leitet. Eine Mischung von Stickstoff mit Wasserstoff lässt sich nur dann, wenn auch unvollkommen, zu Ammoniak verbinden, wenn man sie der fortgesetzten Einwirkung des Inductionsfunkenstromes aussetzt.

In Folge seiner bedeutenden Verwandtschaft zum Sauerstoff reducirt der Wasserstoff viele Metalloxyde zu Metall, wenn man sie darin erhitzt, wobei er in Wasser übergeht, z. B. $Cu\,O + 2\,H = Cu + H_2\,O$. Auch schwefelsaure Salze werden durch Wasserstoff ihres Sauerstoffgehaltes beraubt und zwar ist das Product der Reduction entweder Metall ($Cu\,SO_4 + 10\,H = Cu + H_2\,S + 8\,H_2\,O$), oder Schwefelmetall ($K_2\,SO_4 + 8\,H = K_2\,S + 4\,H_2\,O$), oder ein Gemenge von beiden ($2\,Pb\,SO_4 + 12\,H = Pb + Pb\,S + SO_2 + 6\,H_2\,O$), welches sich bei fortgesetzter Einwirkung des Wasserstoffs zuletzt noch in reines Metall zu verwandeln vermag ($2\,Pb\,SO_4 + 14\,H = 2\,Pb + SO_2 + H_2\,S + 6\,H_2\,O$.)

Aehnlich, wie auf Oxyde, wirkt Wasserstoff in höherer Temperatur auf Chloride, insbesondere auf die Chlorverbindungen der Schwermetalle, von denen er viele zu Metall reducirt, während Chlorwasserstoff entweicht: $Co\,Cl_2 + 2\,H = Co + 2\,H\,Cl$. Schwefelmetalle werden auch in hoher Temperatur nur ausnahmsweise und schwierig durch Wasserstoff zersetzt, doch verwandeln sich hierbei höhere Schwefelungsstufen in der Regel in niedrigere Sulfide.

Auch aus manchen Metallsalzlösungen vermag Wasserstoff Metall abzuscheiden, so z. B. aus den Lösungen des Silbers, Goldes, Platins, Palladiums. Die Zerzetzung ist jedoch im Allgemeinen eine langsame und scheint durch gleichzeitige Einwirkung des Sonnenlichtes befördert zu werden.

Löslichkeit.

Der Wasserstoff gehört zu den wenig löslichen Gasen und eigentliche Absorptionsmittel giebt es für denselben nicht. Nach Bunsen absorbirt ein Maass Wasser bei den Temperaturen zwischen 0 und 23,6° 0,0193 Maass Wasserstoff; es wird innerhalb dieser Grenzen der Absorptionscoëfficient nicht von der Temperatur beeinflusst. 1 Vol. Alkohol nimmt bei $t^2 = 0{,}06925 - 0{,}0001487\,t + 0{,}000001\,t^2$ Vol. Wasserstoff auf (Carius), bei 20° also 0,066676 Vol. Nach Graham absorbirt Kautschuk 0,0113 Vol. Wasserstoffgas.

Der Versuch, Wasserstoff durch eine Auflösung von übermangansaurem Kalium in concentrirter Schwefelsäure zu oxydiren und damit zur Absorption zu bringen, ergab ein ganz ungenügendes Resultat.

Wasserstoff ist characterisirt durch seine Brennbarkeit, die Farblosigkeit seiner Flamme und durch sein Verbrennungsproduct, das Wasser, welches sich schon in höchst geringer Menge als farbloser Thaubeschlag deutlich erkennbar auf kalte Gegenstände absetzt. Die Flamme des Wasserstoffgases behaucht einen Metallspiegel und ist ohne Wirkung auf Barytwasser, welch' letztere Eigenschaft sie von derjenigen andrer brennbarer Gase unterscheidet. Eigentliche Reagentien auf Wasserstoff giebt es nicht. Erkennung.

c. Grubengas. $H_4 C$.

Mol. Gew. 16; Vol. Gew. 8; Spec. Gew. 0,5544. Litergewicht 0,7168 g.; proc. Zusammensetzung: 75,0 G. Th. C, 25,0 G. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2. Vol. $H_4 C$ = 4 Vol. H und 1 Vol. C.

Das Grubengas, auch Sumpfgas oder leichtes Kohlenwasserstoffgas genannt, ist ein Gas ohne Geruch, Geschmack und ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Dasselbe ist in reinem Zustande nicht respirabel, kann aber mit Luft gemengt eingeathmet werden, ohne irgend welche Beschwerden zu verursachen. Eigenschaften.

Das Grubengas ist ein sehr beständiger Kohlenwasserstoff. Durch den electrischen Funken wird es nur langsam in seine Elementarbestandtheile zerlegt, wobei der freiwerdende Wasserstoff das doppelte Volumen einnimmt; beim Durchleiten durch eine glühende Röhre zerfällt es langsam und schwierig unter Abscheidung von Kohlenstoff und gleichzeitigem Auftreten brenzlich riechender Producte. Zersetzungen und Umwandlungen.

Das Grubengas unterhält die Verbrennung nicht, ist aber selbst bei Gegenwart von Sauerstoff brennbar und zeigt dann eine schwach leuchtende, unten blaue, oben gelbe Flamme. Die Verbrennungsproducte sind Wasser und Kohlensäure ($H_4 C + 4 O = 2 H_2 O + C O_2$). 1 Vol. Grubengas bedarf 2 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung und liefert 1 Vol. Kohlensäure. Die Entzündungstemperatur des Grubengases liegt ziemlich hoch und bedeutend höher als diejenige des reinen Wasserstoffs und des Schwefelwasserstoffs Mit Sauerstoff giebt es ein Gemenge, welches bei Annäherung einer Flamme unter heftiger Explosion abbrennt und zwar ist diese am stärksten, wenn auf 1 Vol. Grubengas 2 Vol. Sauerstoff kommen. Minder heftig verpufft das Gas im Gemenge mit atmosphärischer Luft, doch sind die verheerenden Wirkungen dieses in den Kohlenbergwerken als schlagende Wetter, Schlagwetter oder feurige Schwaden häufig auftretenden Gasgemischs bekannt und gefürchtet genug. Die Explosion ist am stärksten,

wenn auf 1 Vol. Grubengas 10 Vol. Luft (entsprechend 2 Vol. Sauerstoff) kommen; ist das Mischungsverhältniss ein wesentlich andres, so tritt die Verpuffung schwieriger oder gar nicht mehr ein. Es explodirt 1 Vol. Grubengas mit

3	bis 4	Vol.	Luft	nicht
5,5	„ 6	„	„	schwach
8	„ 10	„	„	heftig
12	„ 14	„	„	schwach
über	15	„	„	nicht.

Der Luftüberschuss absorbirt im letzteren Falle soviel Wärme, dass das Kohlenwasserstoffgas sich nicht bis zu dem zur Entzündung erforderlichen, ziemlich hoch liegenden Temperaturgrad erhitzen kann.

Mit Chlor lässt sich das Grubengas im Dunklen mischen, ohne dass dasselbe eine Einwirkung darauf ausübt. Sobald aber das Gemenge von einem Sonnenstrahl getroffen wird, oder sobald man es auch nur dem zerstreuten Tageslicht aussetzt, tritt heftige Explosion ein, wobei Chlorwasserstoffgas gebildet und Russ abgeschieden wird ($H_4C + 4Cl = 4HCl + C$). Die Verpuffung tritt auch ein bei künstlicher Belichtung durch brennendes Magnesium, oder bei Annäherung einer Flamme und sie ist am heftigsten, wenn auf 1 Vol. Grubengas 2 Vol. Chlorgas kommen.

Auch mit Untersalpetersäure und mit Stickoxydul giebt Grubengas explosive Mischungen, nicht aber mit Stickoxyd.

Unterwirft man ein Gemenge von Grubengas und Kohlensäure der Erhitzung, so werden Kohlenoxyd und Wasser gebildet: $H_4C + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O$; nicht minder vermag es vielen Metalloxyden in höherer Temperatur den Sauerstoff zu entziehen ($4CuO + H_4C = Cu + 2H_2O + CO_2$) und es ist deshalb ein vorzügliches Reductionsmittel. Dagegen äussert es auf Metallsalzlösungen keine bemerkenswerthe Einwirkung und auch die Metallsäuren, selbst eine Lösung von übermangansaurem Kalium in concentrirter Schwefelsäure, werden nur langsam dadurch reducirt. Schwefelsäureanhydrid vermag das Gas unter Bildung von Wasser, schwefliger Säure und Kohle zu zersetzen ($H_4C + 2SO_3 = 2H_2O + 2SO_2 + C$), dagegen ist concentrirte Schwefelsäure ohne Wirkung darauf und vermag es auch nicht zu absorbiren.

Löslichkeit. In Wasser ist das Grubengas wenig löslich. 1 Vol. desselben nimmt bei + 4° 0,049 Vol. des Gases auf und nach Bunsen

beträgt das Absorptionsvermögen eines Volumens Wasser bei $t^0 = 0{,}05449 - 0{,}0011807\,t + 0{,}000010278\,t^2$ (also bei 20° 0,0349872 Vol.). Etwas reichlicher wird es vom Alkohol absorbirt, welcher bei $t^0 = 0{,}522586 - 0{,}0028655\,t + 0{,}0000142\,t^2$ (bei 20° 0,470956 Vol.) davon aufnimmt. Ein eigentliches Absorptionsmittel für Grubengas kennt man bis jetzt nicht.

Erkennung.

Die Geruchlosigkeit und Brennbarkeit des Grubengases, die Beschaffenheit seiner Flamme und die Art seiner Verbrennungsproducte geben Erkennungsmittel für dasselbe ab. Es entwickelt bei der Verbrennung Wasserdampf, welcher auf einem Metallspiegel einen Thaubeschlag erzeugt, sowie Kohlensäure, welche in Barytwasser eine weisse Trübung hervorbringt. Eigentliche Reagentien auf Grubengas hat man noch nicht auffinden können.

d. Aethylen. $H_4\,C_2$.

Mol. Gew. 28; Vol. Gew. 14; Spec. Gew. 0,9702; Litergewicht 1,2544 g. proc. Zusammensetzung: 85,71 G. Th. C, 14,29 G. Th. H; Volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $H_4\,C_2$ = 4 Vol. H + 2 Vol. C.

Eigenschaften.

Das Aethylen, welches auch schweres Kohlenwasserstoffgas, ölbildendes Gas oder Elaylgas genannt wird, ist farblos, neutral und besitzt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch. Es kann nicht eingeathmet werden und wirkt sehr nachtheilig auf den Organismus. Es ist coërcibel, wird aber nur durch starken Druck und unter gleichzeitiger Anwendung einer Kältemischung aus starrer Kohlensäure und Aether zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, deren Dampf selbst bei — 75° noch eine Spannung von 4 bis 5 Atmosphären ausübt und bei + 1° eines Drucks von 42,5 Atm. bedarf, um flüssig zu bleiben.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Lässt man auf Aethylen den electrischen Funkenstrom einwirken, so zerfällt es in Kohle und Wasserstoffgas, welches letztere sein doppeltes Volumen einnimmt. Beim Durchleiten durch eine stark glühende Röhre ist die Zersetzung keine so vollständige und es geht dann in der Hauptsache in Grubengas über, während sich ein theerartiges Product abscheidet, dessen Zusammensetzung sich derjenigen des Naphtalins, $C_{10}\,H_8$, nähert.

Das Aethylen vermag die Verbrennung andrer Körper nicht zu unterhalten, ist aber selbst bei Gegenwart von Sauerstoff brennbar und dabei leicht entzündlich, weit leichter als das Grubengas. Seine Flamme zeigt weisses, glänzendes, intensives Licht und die Verbrennungsproducte bestehen aus Wasser und Kohlensäure: $H_4\,C_2 + 6\,O = 2\,H_2\,O + 2\,CO_2$. Hierbei bedarf 1 Vol.

Aethylen 3 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung und liefert 2 Vol. Kohlensäuregas. Mischt man beide Gase in diesem Verhältniss zusammen und entzündet das Gemenge durch Annäherung einer Flamme, oder durch den electrischen Funken, so erfolgt eine äusserst heftige Explosion. Auch das Gemenge von Aethylen mit Luft verbrennt unter, wenn auch schwächerer Verpuffung und zwar sind zur vollkommenen Verbrennung 15 Vol. Luft (= 3 Vol. Sauerstoff) erforderlich.

Führt man der Flamme des Aethylens Sauerstoff in unzulänglicher Menge zu, so erstreckt sich die Verbrennung vorzugsweise auf den Wasserstoffgehalt des Gases und der Kohlenstoff wird in Gestalt von Russ abgeschieden. Ausserdem erleidet das Aethylen durch die eigne Verbrennungswärme eine Zerlegung in leichtes Kohlenwasserstoffgas und feinzertheilten Kohlenstoff, welch' letzterer innerhalb der Flamme in's Glühen kommt, derselben Leuchtkraft ertheilt und zuletzt erst zur Verbrennung gelangt. Diese Verbrennung kann man verhindern, indem man in die Flamme einen kalten Gegenstand hält, welcher dann mit Russ beschlägt.

Mit Chlorgas lässt sich das Aethylen selbst im Sonnenlichte ohne Gefahr mischen; nähert man dem Gemenge von 1 Vol Aethylen mit 2 Vol. Chlor eine Flamme, so entzündet es sich unter schwacher Verpuffung. Die Verbrennung erstreckt sich indessen nur auf den Wasserstoffgehalt des Gases, während der darin enthaltene Kohlenstoff in Freiheit gesetzt wird und als schwarze Russwolke emporwirbelt. ($H_4 C_2 + 4 Cl = 4 H Cl + 2 C$.)

Eine Mischung von gleichen Raumtheilen Aethylen und Chlorgas verdichtet sich in Kurzem zu einer farblosen, ätherartigen Flüssigkeit von 1,271 spec. Gew., dem Aethylenchlorid, $C_2 H_4 Cl_2$, welches bei 82,5° siedet, unlöslich in Wasser ist, von Alkohol und Aether aber leicht gelöst wird. Auch chlorentwickelnde Mischungen, sowie Chlorjod, vermögen das schwere Kohlenwasserstoffgas in diese Verbindung überzuführen und deshalb absorbirend auf dasselbe zu wirken.

Gleich dem Grubengas ist das Aethylen ein vortreffliches Reductionsmittel für Metalloxyde, insbesondere für die Sauerstoffverbindungen vieler Schwermetalle. Die Reduction derselben erfolgt unter Bildung von Wasser und Kohlensäure z. B. $2 Fe_2 O_3 + H_4 C_2 = 4 Fe + 2 H_2 O + 2 CO_2$. Nach erfolgter Reduction vermag fernerhin zuströmendes Aethylen sich in Berührung mit dem glühenden Metall in Grubengas und Kohlenstoff zu spalten, welch' letzterer sich mit jenem zu Kohlenstoffmetall vereinigt.

Trifft Aethylen in der Glühhitze mit Kohlensäure zusammen, so werden Wasser und Kohlenoxyd gebildet: $H_4 C_2 + 4 CO_2 = 2 H_2 O + 6 CO$; leitet man es mit gasförmiger Schwefelsäure zusammen durch eine glühende Röhre, so entstehen Wasser, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, während sich gleichzeitig Kohlenstoff ausscheidet.

Wasser wirkt nicht unerheblich lösend auf Aethylen und zwar absorbirt 1 Volumen desselben bei Löslichkeit.

0°	0,256	Vol.
10°	0,184	„
20°	0,149	„

Nach Pauli beträgt der Absorptionscoëfficientbei $t^0 = 0{,}25629 - 0{,}00913631\ t + 0{,}000188108\ t^2$, also absorbirt 1 Vol. Wasser bei 20° 0,1488 Vol. des Gases.

1 Vol. Alkohol absorbirt nach Carius bei t° $3{,}59498 - 0{,}057716\ t + 0{,}0006812\ t^2$ Aethylen (bei 20° 2,7131 Vol.)

Aether löst ohngefähr sein doppeltes, Terpenthinöl und Steinöl das zweieinhalbfache, Olivenöl das gleiche Volumen des Gases.

Ein geeignetes Absorptionsmittel für Aethylen ist concentrirte Schwefelsäure. Gewöhnliche Schwefelsäure von 66° nimmt es nur bei anhaltendem Schütteln damit auf, sehr wirksam ist dagegen eine Mischung von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid. Bei der Absorption wird Aethylschwefelsäure gebildet und gleichzeitig schweflige Säure in Freiheit gesetzt. Ist das Aethylen durch andre Gase verdünnt, so wird es beträchtlich langsamer von gedachter Säuremischung aufgenommen.

Eine Mischung von conc. Schwefelsäure mit conc. Salpetersäure oxydirt das Aethylen langsam zu Kohlensäure und Wasser, Chromsäure verwandelt es in Aldehyd und Essigsäure, übermangansaures Kalium in Lösung bildet damit Kohlensäure und Ameisensäure, oder auch Oxalsäure, doch verlaufen alle diese Oxydationen viel zu langsam, als dass man sie für die Absorption des Aethylens practisch ausnutzen könnte. Eine Auflösung von übermangansaurem Kalium in conc. Schwefelsäure wirkt unter Erhitzung heftig oxydirend auf Aethylen ein, aber die Oxydation ist keine vollständige, sobald andre indifferente und verdünnend wirkende Gasarten zugegen sind.

Die Eigenschaft des Aethylens mit hellleuchtender Flamme zu brennen, welche letztere bei Abkühlung oder ungenügender Sauerstoffzufuhr zu russen beginnt, ist höchst charakteristisch für Erkennung.

dieses Gas. Es erfährt indessen diese Flamme sehr leicht eine Entleuchtung sobald ihr überschüssiger Sauerstoff zuströmt, oder sobald das Aethylen durch andre, gleichviel ob brennbare oder nichtbrennbare, Gase beträchtlich verdünnt wird. Mit der Entleuchtung hört auch ihr Vermögen, zu russen auf.

Die Verbrennungsproducte des Aethylens sind dieselben, wie diejenigen, welche das Grubengas bildet: Wasser, welches sich durch einen Thaubeschlag verräth, wenn man über die Flamme des schweren Kohlenwasserstoffgases einen kalten Metallspiegel hält und Kohlensäure, die durch ihr Verhalten gegen Barytwasser leicht nachzuweisen ist.

c. **Acetylen.** $H_2 C_2$.

Mol. Gew. 26; Vol. Gew. 13; Spec. Gew. 0,9004; Litergewicht 1,1648; proc. Zusammensetzung: 92,08 G. Th. C, 7,92 G. Th. H; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. $H_2 C_2$ = 2 Vol. H + 2 Vol. C.

Eigenschaften. Das Acetylen ist ein farbloses Gas von unangenehmem Geruch, welches bis jetzt noch nicht verdichtet werden konnte. Es ist ohne Einfluss auf Pflanzenfarben und zeigt beim Einathmen giftige Wirkungen, da es sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet, sich also dem Kohlenoxyd gleich verhält. Aus dieser Verbindung vermag indess Schwefelammonium das Hämoglobin wieder zu regeneriren, was bei der entsprechenden Kohlenoxydverbindung nicht der Fall ist

Zersetzungen und Umwandlungen. Beim Erhitzen erleidet das Acetylen Zersetzung und zwar zerfällt es je nach Umständen in seine Elementarbestandtheile, wobei keine Veränderung des Volumens eintritt, oder es liefert eine Menge fester und flüssiger Kohlenwasserstoffverbindungen neben Wasserstoff und Aethylen. Eine ähnliche Zerlegung bewirkt das Durchschlagen electrischer Funken.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Acetylen beim Erhitzen direct zu Aethylen ($H_2 C_2 + 2 H = H_4 C_2$), ja selbst in der Kälte vermag der Wasserstoff damit zusammenzutreten, wenn man ihn im Entstehungsmoment und innerhalb alkalischer Flüssigkeiten darauf einwirken lässt. Trifft dagegen Acetylen mit Wasserstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Platinmohr zusammen, so vereinigen sich beide zu dem völlig gesättigten Additionsproduct Aethan, $C_2 H_6$.

Das Acetylen lässt sich in Sauerstoff oder Luft leicht entzünden und verbrennt mit hellleuchtender, stark russender Flamme zu Kohlensäure und Wasser: $H_2 C_2 + 5 O = H_2 O + 2 CO_2$. Dabei

erfordert 1 Vol. Acetylen $2^1/_2$ Vol. Sauerstoff und liefert 2 Vol. Kohlensäure. Mit Sauerstoff oder Luft giebt es Gemische, die bei Annäherung einer Flamme unter Explosion abbrennen und zwar ist diese am heftigsten, wenn auf 1 Vol. Acetylen $2^1/_2$ Vol. Sauerstoff, beziehentlich $12^1/_2$ Vol. Luft kommen.

Gegen Metalloxyde verhält sich das Acetylen ganz wie das Aethylen; es reducirt dieselben in erhöhter Temperatur zu Metall und vermag dieses bei fortgesetzter Einwirkung in Kohlenstoffmetall zu verwandeln. Chromsäure führt das Acetylen in Ameisensäure und Kohlensäure über, verdünnte Chromsäure bildet daraus Essigsäure, während Kaliumpermanganat es zu Oxalsäure oxydirt. Mit Stickstoff gemengt, dem Inductionsfunkenstrom ausgesetzt, liefert es Cyanwasserstoff.

Gegen Chlor verhält es sich dem Aethylen ähnlich. Es giebt damit ein Gemisch, welches sich entzünden lässt und dann zu Chlorwasserstoff verpufft, während sich amorpher Kohlenstoff in Gestalt einer Russwolke ausscheidet: $H_2\ C_2 + 2\ Cl = 2\ H\ Cl + 2\ C$. Doch vermag es sich auch mit dem Chlor direct zu verbinden und liefert dann flüssiges Acetylenchlorid, $C_2\ H_2\ Cl_2$.

Löslichkeit.

Das Acetylen ist etwas in Wasser löslich und zwar absorbirt dieses sein gleiches Volumen des Gases. Dagegen lösen Terpenthinöl und Kohlenstoffperchlorid 2, Amylalkohol und Styrol $3^1/_2$, Chloroform und Benzol 4, Eisessig und Alkohol 6 Vol. desselben auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es langsam unter Bildung von Acetylschwefelsäure aufgenommen. Leicht absorbirt es eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, wobei sich ein brauner bis violettrother Niederschlag von Acetylenkupfer abscheidet, der durch Erwärmung oder Schlag explodirt. Einen ähnlichen, jedoch weissen Niederschlag erzeugt das Acetylen in ammoniakalischer Silberlösung und zwar ist dieser noch explosiver als die Kupferverbindung. Leitet man endlich das Gas in die mit Ammoniak versetzten Lösungen des unterschwefligsauren Goldoxyduls, oder des Kaliumquecksilberjodids, so entstehen äusserst explosive Verbindungen.

Alle die genannten ammoniakalischen Metalllösungen können als Absorptionsflüssigkeiten für Acetylen dienen.

Erkennung.

Die Eigenschaft des Acetylens, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gefärbten Niederschlag zu bilden, benutzt man vorzugsweise zur Nachweisung dieses Gases. Berthelot ist im Stande gewesen auf diesem Wege $^1/_{200}$ mg. Acetylen, welches mit Wasserstoff verdünnt war, sichtbar zu machen und R. Böttger

entdeckte es solcher Art, im Leuchtgase. Behandelt man den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so wird daraus reines Acetylen entwickelt; im Uebrigen ist derselbe ziemlich beständig und wird weder durch Essigsäure, noch durch Schwefelsäure, noch Kalium- oder Natriumhydroxyd angegriffen. Chlor, Brom und Jod bringen ihn zur Explosion.

Hinsichtlich der Erkennung des Acetylens durch die Beschaffenheit seiner Flamme und das Verhalten der Verbrennungsproducte, welche es liefert, gilt das beim Aethylen Gesagte.

f. Kohlenoxysulfid. COS.

Mol. Gew. 60; Vol. Gew. 30; Specif. Gew. 2,079; Litergewicht: 2,688; proc. Zusammensetzung: 20,00 G. Th. C, 26,67 G. Th. O, 53,33 G. Th. S; volumetrische Zusammensetzung: 2 Vol. COS = 1 Vol. C + 1 Vol. O + 1 Vol. S.

Eigenschaften.

Das Kohlenoxysulfid ist eines der minder bekannten Gase, obwohl sein Auftreten wahrscheinlich ein weit häufigeres ist, als man bisher glaubte. Seine Eigenschaften und sein Verhalten sind durchaus nicht genügend festgestellt, was zum Theil seinen Grund in der Schwierigkeit, das Gas rein darzustellen, sowie in dessen leichter Zersetzbarkeit haben dürfte.

Es bildet das Kohlenoxysulfid ein farbloses Gas, welches sich in Folge seiner Schwere von einem in das andre Gefäss umgiessen lässt. Sein Geruch ist schwach und dabei nicht unangenehm; er ähnelt dem der Kohlensäure, erinnert aber gleichzeitig etwas an Schwefelwasserstoff und ist dabei schwach aromatisch harzig. Das Gas besitzt saure Reaction, doch ist diese noch schwächer, als diejenige der Kohlensäure und die Röthung, welche Lackmustinctur dadurch erleidet, ist nur vorübergehend violettroth. Es vermag weder die Athmung, noch die Verbrennung zu unterhalten.

Zersetzungen und Umwandlungen.

Lässt man Kohlenoxysulfid durch ein rothglühendes Rohr gehen, so zerfällt es in Kohlenoxyd und Schwefel ($COS = CO + S$), welche beiden Körper sich bei Abminderung der Temperatur bis zur dunklen Glühhitze wiederum zu Kohlenoxysulfid vereinigen; indess ist die Vereinigung in der Regel keine vollkommene und entschieden von der Einhaltung des richtigen Temperaturgrades abhängig.

Das Kohlenoxysulfid ist ein höchst entzündliches Gas und entflammt sich bei Gegenwart von Sauerstoff schon, wenn man ihm einen kaum glühenden Draht, oder einen eben verglimmenden Holzspahn nähert. Es verbrennt dann mit blauer, wenig leuchtender

Flamme zu Kohlensäure und schwefliger Säure: $COS + 3\,O = CO_2 + SO_2$. Ist jedoch der Sauerstoffzutritt ungenügend, oder wird die Flamme abgekühlt, so erstreckt sich die Verbrennung namentlich auf den vorhandenen Kohlenstoff, während ein grosser Theil des Schwefels als hellgelber, amorpher Anflug zur Abscheidung gelangt: $COS + O = CO_2 + S$. Zur vollkommenen Verbrennung bedarf 1 Vol. Kohlenoxysulfid $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff und liefert dabei 2 Vol. gasförmige Verbrennungsproducte, aus 1 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. schwefliger Säure bestehend. Mischt man das Kohlenoxysulfid in gedachtem Verhältniss mit Sauerstoffgas und nähert dem Gemenge eine Flamme, so verbrennt es mit starkem Knall und blendender bläulichweisser Flamme. Mit $7\frac{1}{2}$ Vol. Luft (= $1\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff) giebt es ein unter schwacher Explosion abbrennendes Gemisch, mit Stickoxyd verpufft es nicht, wahrscheinlich aber mit Stickoxydul und Untersalpetersäure.

Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf Kohlenoxysulfid, leitet man aber beide Gase gemeinsam durch eine glühende Röhre, so bildet sich neben Kohlenoxyd und Chlorschwefel etwas Chlorkohlenoxyd (Phosgen). Aehnlich wirken Metallchloride, die in höherer Temperatur Chlor abzugeben vermögen, z. B. Antimonchlorid, Kupferchlorid und jedenfalls auch die Chloride der meisten Edelmetalle. Auch Jod scheint auf das Gas einzuwirken, wenigstens wird eine Jodstärkelösung in kurzer Zeit durch dasselbe entfärbt. Conc. Schwefelsäure scheint ohne Einwirkung zu sein.

Mehrere Metalle vermögen das Kohlenoxysulfid in höherer Temperatur zu zersetzen. Natrium überzieht sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer beim Erhitzen schmelzenden Kruste; in schwacher Rothgluth entzündet es sich und verbrennt explosionsartig zu einer schwarzen leicht schmelzbaren Masse von Kohle, Schwefelnatrium und kohlensaurem Natrium: $3\,COS + 8\,Na = 2\,C + 3\,Na_2S + Na_2CO_3$; feinzertheiltes Eisen, Kupfer und Silber entziehen dem Gase in der Hitze Schwefel und lassen Kohlenoxyd übrig: $COS + Fe = FeS + CO$, Quecksilber vermag diese Zersetzung schon bei seiner Siedetemperatur zu bewirken.

Leichtreducirbare Metalloxyde oxydiren das Kohlenoxysulfid, wenn sie in höherer Temperatur darauf einwirken, zu Kohlensäure und schwefliger Säure, sich selbst in Metall verwandelnd: $COS + 3\,CuO = CO_2 + SO_2 + 3\,Cu$. Wirkt hinterher ein Ueberschuss des Gases auf das entstandene erhitzte Metall, so schwefelt sich letzteres und Kohlenoxyd wird frei: $2\,Cu + COS = Cu_2S + CO$.

Leitet man Kohlenoxyd durch erhitzte alkalische Erden, z. B. eine Schicht glühenden gebrannten Kalkes, so wird es vollkommen absorbirt, wobei sich Schwefelmetall und kohlensaures Salz bildet: $COS + 2\,CaO = Ca\,S + Ca\,CO_3$. Aehnlich wirken bei gleichzeitiger Wasserbildung kaustische Alkalien: $COS + 4\,NaHO = Na_2\,S + Na_2\,CO_3 + 2\,H_2\,O$. Dieselbe Umsetzung tritt auch ein, wenn man das Gas in die wässrige Lösung der Alkalien einleitet, aber die Absorption desselben ist dabei eine sehr langsame und unvollkommene. Schneller absorbirend sollen nach Bender die Auflösungen der Alkalien in Alkohol wirken, wie denn auch Berthelot dem mit Weingeist befeuchteten Aetzkali grosse Absorptionsfähigkeit zuspricht.

Auf die Lösungen mancher Metallsalze wirkt das Kohlenoxysulfid ähnlich dem Schwefelwasserstoff, indem es daraus Schwefelmetall fällt, während gleichzeitig Kohlensäure oder ein kohlensaures Salz gebildet wird. Alkalische Bleilösung färbt sich beim Einleiten von Kohlenoxysulfid schwarzbraun und setzt Schwefelblei ab; basisch essigsaures Blei giebt damit einen anfänglich weissen, sich aber sogleich schwärzenden Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge von Bleicarbonat und Schwefelblei; neutrale oder saure Lösungen von Blei-, Cadmium-, Kupfer- und Silbersalzen werden nicht verändert, ammoniakalische geben Fällungen von Schwefelmetall, während kohlensaures Ammonium in Lösung geht.

Löslichkeit. Die Löslichkeitsverhältnisse des Kohlenoxysulfids sind bis jetzt nur ungenügend ermittelt. Man kann annehmen, dass Wasser sein gleiches Volumen des Gases aufnimmt, wodurch es dessen Geruch und einen süsslichen, hinterher prickelnden Geschmack erhält, der gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und schweflige Säure erinnert. Die Lösung ist wenig beständig und zersetzt sich bald unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure: $COS + H_2\,O = H_2\,S + CO_2$.

Flüssigkeiten, welche das Gas rasch und vollständig absorbiren, haben sich bis jetzt nicht auffinden lassen. Angestellten Versuchen gemäss, vermag die Auflösung des Kaliumhydroxyds, die wässrige, wie die alkoholische, das Gas zwar aufzunehmen, aber es erfolgt diese Aufnahme nur sehr langsam; auch die Angabe Berthelot's, dass mit Weingeist befeuchtetes Aetzkali rasch absorbirend wirke, wollte sich nicht bestätigen. Liess man ferner das Gas im langsamen Strome durch sechs, ja acht Kaliapparate gehen, welche sämmtlich mit alkalischer Bleilösung

oder mit ammoniakalischer Silberlösung gefüllt waren, so entstand zwar in jedem eine geringe Fällung von Schwefelmetall, aber die Hauptmenge des Gases gelangte schliesslich doch unabsorbirt zum Austritt. Der Versuch, eine Kupferchlorürlösung als Absorptionsflüssigkeit zu verwenden, in der Hoffnung, dass eine Spaltung des Kohlenoxysulfids und eine Umsetzung nach der Gleichung

$$2\,Cu_2\,Cl_2 + COS = Cu_2 \begin{cases} Cl_2 \\ CO \end{cases} + Cu\,Cl_2 + Cu\,S$$

eintreten werde, ergab negatives Resultat. Hierzu kam noch, dass in allen Fällen, wo irgendwie erhebliche Absorption des Gases eintrat, diese ausserordentlich abgeschwächt wurde, sobald gleichzeitig andere, verdünnend wirkende Gasarten zugegen waren.

Erkennung.

Die eigenthümliche blauweisse Flamme des Kohloxysulfids, seine ausserordentliche Entzündlichkeit und die Natur seiner Verbrennungsproducte können zunächst als Merkmal für das Vorhandensein desselben dienen. Die Verbrennungsproducte zeigen saure Reaction und den Geruch nach schwefliger Säure, sie trüben Barytwasser, geben aber auf einem kalten Metallspiegel keinen Thaubeschlag (Unterschied von einem Gemenge von Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas). Aber auch vor der Entzündung bewirkt das Kohloxysulfid eine Trübung des Barytwassers (Unterschied von einem Gemenge von Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff). Leitet man das Gas in Barytwasser ein, so bildet sich ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Barium, während Schwefelbarium in Lösung geht; das Filtrat giebt dann beim Versetzen mit Nitroprussidnatrium violettrothe Färbung Dieselbe Färbung tritt ohne gleichzeitige Ausscheidung eines Niederschlags ein, wenn man Kohlenoxysulfid auf mit Nitroprussidnatrium versetzte Kalilauge wirken lässt.

Es muss bemerkt werden, dass Kohlenoxysulfid leicht mit Schwefelkohlenstoff verwechselt werden kann, welcher zuweilen in manchen Gasen, z. B. im Leuchtgase, auftritt und diesen hartnäckig anhaftet. Leitet man jedoch ein solches Gas, durch alkoholische Aetzkalilösung, so bildet sich nach A. Vogel xanthogensaures Kalium welches nach dem Verdunsten des Alkohols, Lösen des Rückstandes in Wasser und Ansäuern mit Essigsäure in Kupferoxydlösungen den characteristischen gelben Niederschlag des xanthogensauren Kupfers giebt. Ein andres sehr scharfes Erkennungsmittel für Schwefelkohlenstoff in Gasgemengen

ist nach A. W. Hofmann eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin, in welcher derselbe eine Ausscheidung von carmoisinrothen Blättchen und Nadeln hervorbringt.

g. Stickstoff. N.

At. Gew. 14; Mol. Gew. 28; Vol. Gew. 14; Spec. Gew. 0,97137; Litergewicht: 1,256167 g.

Eigenschaften.

Der Stickstoff ist ein elementares Gas ohne Farbe, Geruch, Geschmack und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben. Er wird den permanenten Gasen zugerechnet, wenigstens gelang es Faraday nicht, ihn durch einen Druck von 50 Atm. bei gleichzeitiger Abkühlung auf —110° zur tropfbaren Flüssigkeit zu verdichten. Es vermag der Stickstoff die Athmung nicht zu unterhalten und Thiere, welche man in einen damit erfüllten Raum bringt, sterben augenblicklich; indessen wirkt er nicht positiv schädlich, er ist sogar ohne jedweden nachtheiligen Einfluss auf den Organismus und wird im Gemenge mit Sauerstoff, als atmosphärische Luft, von sämmtlichen animalischen Geschöpfen geathmet.

Die Affinität des Stickstoffs zu andren Elementen ist im Allgemeinen eine sehr geringe. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sie sich gleich Null setzen, aber auch die Wärme vermag sie nicht, oder doch nur in einzelnen Fällen zu steigern, während das Licht ganz wirkungslos bleibt. Deshalb nimmt der Stickstoff in elementarer Gestalt selten an der regen Wechselwirkung, dem chemischen Austausch, wie solche unter anderen Stoffen stattfinden, Theil; er vermag kein Element aus seiner Verbindung zu verdrängen und dadurch direct chemische Zersetzungen zu veranlassen, nur auf Umwegen lässt er sich in Verbindungen einführen und zwar sind diese Verbindungen zumeist so locker, dass sie sich leicht lösen lassen, bisweilen sogar die Eigenschaft besitzen, durch den geringsten Anlass unter heftiger Explosion zu zerfallen.

In Folge seiner chemischen Indifferenz vermag der Stickstoff, obwohl er ein elementares Gas ist, weder selbst zu brennen, noch die Verbrennung andrer Körper zu unterhalten. Mit gewöhnlichem, inactivem Sauerstoff vereinigt er sich weder bei höherer, noch bei niederer Temperatur und die Verbindung wird nur dann herbeigeführt, wenn sich der Sauerstoff in erregten, activen Zustande befindet, also z. B. unter Einwirkung des electrischen Funkens, welche die Ozonisirung zur Folge hat. Es bildet sich dann salpetrige Säure und, bei Gegenwart von Wasser oder Alkalien, Salpetersäure.

Wasserstoff vermag sich ebenfalls nur mit dem Stickstoff zu verbinden, wenn auf das Gemenge beider Gase der Inductionsfunkenstrom einwirkt. Es treten dann 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Stickstoff zu 2 Vol Ammoniak zusammen und zwar wird die Vereinigung sehr befördert, wenn gleichzeitig Chlorwasserstoffgas zugegen ist, welches mit dem entstandenen Ammoniak Chlorammonium bildet.

Wasserstofffreie Kohle vereinigt sich nach Berthelot mit trocknem Stickstoff auch unter dem Einfluss des electrischen Funkens nicht; bei Gegenwart von Wasserstoff oder Wasserdampf bildet sich indessen zunächst Acetylen und dieses wieder vermag mit dem vorhandenen Stickstoff zu Cyanwasserstoff zusammenzutreten. ($H_2 C_2 + 2 N = 2 H (C N)$.)

Bor vereinigt sich in der Weissglühhitze mit dem Stickstoff direct zu Stickstoffbor, BN, einem weissen leichten Pulver von grosser Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien. Alkalien und Wasserdampf verwandeln dasselbe in der Glühhitze in Borsäureanhydrid und Ammoniak ($2 BN + 3 H_2 O = B_2 O_3 + 2 H_3 N$). Auch mit Silicium, Chrom, Titan und Magnesium vermag er sich in hoher Temperatur direct zu verbinden, ja erhitzte Magnesiumfeile absorbirt das Stickstoffgas mit grosser Lebhaftigkeit. Die erhaltene Verbindung, $Mg_3 N_2$, wird durch Wasser leicht zersetzt, wobei sich Magnesiumoxyd und Ammoniak bilden ($Mg_3 N_2 + 3 H_2 O = 3 Mg O + 2 H_3 N$) noch kräftiger wirken Säuren unter Entstehung von Magnesium- und Ammoniumsalz ($Mg_3 N_2 + 8 H Cl = 3 Mg Cl_2 + 2 H_4 N Cl$.) Auch Aluminium, Zink und Eisen lassen sich, wenn auch nur schwierig und auf Umwegen, mit dem Stickstoff verbinden. Alle anderen Elemente vereinigen sich entweder nicht, oder nur indirect mit dem Stickstoff und es ist ein Theil dieser Stickstoffverbindungen durch leichte, oft unter heftigster Verpuffung erfolgende Zersetzbarkeit ausgezeichnet, wie man solche z. B. am Chlor- und Jodstickstoff beobachtet.

Leitet man Stickstoff (oder auch atmosphärische Luft) über ein glühendes Gemenge von Bariumoxyd und Kohle, so entsteht nach Margueritte und Sourdeval Cyanbarium ($Ba O + 3 C + 2 N = Ba (C N)_2 + CO$) und dieses wieder lässt sich durch Einwirkung von Wasserdampf bei 300°. in Bariumoxyd zurückverwandeln, während Ammoniak und Kohlensäure entweichen ($Ba (CN)_2 + 3 H_2 O = Ba O + 2 H_3 N + CO_2$). Dieses Verhalten giebt ein Mittel an die Hand, den atmosphärischen Stickstoff in nutzbares Ammoniak überzuführen.

Löslichkeit. In Wasser ist Stickstoffgas wenig löslich. 1 Vol. desselben absorbirt bei 0,76 m. Druck und $t^0 = 0{,}020346 - 0{,}00053887\ t + 0{,}000011156\ t^2$ Vol. Stickstoff, demnach bei

5°	0,01794	Vol.
10°	0,01607	„
15°	0,01478	„
20°	0,01403	„ (Bunsen.)

Nach Carius nimmt 1 Vol. Alkohol bei $t^0 = 0{,}126338 - 0{,}000418\ t + 0{,}0000060\ t^2$ Vol. Stickstoff auf, also bei 20° 0,122378 Vol.

Eigentliche Absorptionsmittel für Stickstoff existiren nicht.

Erkennung. Der Stickstoff ist durch seine Nichtbrennbarkeit, durch sein Unvermögen, die Verbrennung zu unterhalten, durch seine Unlöslichkeit in den verschiedenen Absorptionsmitteln, wie überhaupt durch sein völlig indifferentes Verhalten so scharf charakterisirt, dass er sich mit anderen Gasen nicht verwechseln lässt, obwohl eigentliche Reagentien auf denselben nicht zu Gebote stehen.

Vierter Abschnitt.

Systematischer Gang der qualitativen Gasanalyse.

Wie aus dem vorigen Abschnitt ersichtlich, ist das Verhalten der Gase gegen Reagentien im Allgemeinen ein sehr verschiedenartiges, doch weist unsre Kenntniss desselben gar manche Lücke auf und in vielen Fällen befinden wir uns in Verlegenheit, wie wir dieses oder jenes Gas mit Sicherheit nachweisen sollen, insbesondere dann, wenn es in nur geringer Menge zugegen ist. Scheint es zur Zeit fast unmöglich, ein Verfahren der qualitativen Gasuntersuchung festzustellen, welches allen Anforderungen zu entsprechen, allen Verhältnissen Rechnung zu tragen vermag, so führt doch schon der Versuch, dies zu thun, zu einem Gewinn: Zur Aufdeckung einer Menge herrschender Mängel und Unklarheiten, mit deren allmähliger Beseitigung sich auch ein vollkommener Untersuchungsgang herausbilden wird.

Von den vierundzwanzig Gasen, die hier in Berücksichtigung gezogen wurden und von denen man annehmen kann, dass sie bei technischen Operationen entstehen oder verwendet werden und denen man deshalb die Bezeichnung „Industriegase“ beilegen darf, können aus chemischen, wie aus practischen Gründen immer nur einige, nie alle, in irgend einem Gasgemisch enthalten sein.

Bevor man daher zur qualitativen Untersuchung eines solchen gasförmigen Gemenges schreitet, wird man sich zu vergegenwärtigen haben, welche Gase mit Wahrscheinlichkeit anwesend und welche mit Bestimmtheit abwesend sind. Schon die Art der Entstehung lässt hierauf einen Schluss ziehen. Das Zusammenwirken verschiedener Agentien am Entstehungsheerde des Gases, die Umsetzungen zwischen den Gasbestandtheilen selbst, die Temperatur, die Anwesenheit von Wasser, von Basen, von Säuren,

dies Alles vermag von Einwirkung auf die Beschaffenheit eines Gasgemisches zu sein und in gewissem Grade lässt sich diese Einwirkung vorhersagen.

So dürfen wir z. B. mit Sicherheit voraussetzen, dass in den Verbrennungsgasen, die wir dem Schornsteine eines gut geschürten Flammenofens entnehmen, kein Kohlenoxydgas enthalten ist, wie andrerseits die in einem Hohofen gebildeten Gase sauerstofffrei sein müssen; wir wissen ferner, dass Bleikammergase, in denen sich Untersalpetersäure oder salpetrige Säure vorfindet, keine schweflige Säure mehr enthalten können, oder dass das Auftreten von Stickoxyd neben überschüssigem Sauerstoff unmöglich ist. Wir haben keine Ursache, im Leuchtgase oder in Generatorgasen das Vorhandensein von Chlorwasserstoff, Fluorsilicium, Stickoxydul oder andern Oxyden des Stickstoffs zu vermuthen, während es umgekehrt geradezu überflüssig wäre, ein solches Gas besonders auf Kohlenwasserstoff zu untersuchen. Ebenso wenig würden wir nöthig haben, ein Kilnsgas auf schweflige Säure, die Gase der Sulfatöfen auf Chlorwasserstoff, irgend ein Schürgas auf Stickstoff zu untersuchen. Dagegen kann bei der Untersuchung des Leuchtgases der Nachweiss von Ammoniak, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff von Wichtigkeit sein.

Vermag man aber auch aus der Entstehungsweise eines Gases und den Umständen, die dabei obwalteten, einen ohngefähren Schluss auf dessen Beschaffenheit zu ziehen, so hat man sich doch wohl davor zu hüten, diese Schlussfolgerung zu einer weitgehenden zu machen, wenn man nicht Irrthümern ausgesetzt sein will.

So könnte man sich der Meinung zuneigen, dass in einem glühenden, von reducirenden Gasen erfüllten Raume keine schweflige Säure zu bestehen vermöchte und doch scheint es ausser Zweifel zu liegen, dass solche bei der Verschmelzung von Steinen in Schachtöfen gebildet wird und, wenn nicht allenthalben, so doch in gewissen Zonen des Ofens auftritt. Zu den Gasen, die unter gewissen Umständen beim Schachtofenbetrieb entstehen, gehört auch der Arsenwasserstoff, welcher jederzeit nachgewiesen werden kann, wenn arsenhaltige Beschickungen bei Gegenwart von Wasser im Schachtofen niedergeschmolzen werden. Der zu seiner Bildung erforderliche Wasserstoff wird entweder dem Beschickungsmaterial oder dem oft feuchten Gebläsewind entnommen und dass durch erhöhte Wasserzufuhr auch die Arsenwasserstoff-

bildung vermehrt werden kann, geht daraus hervor, dass in einem Falle, wo bei einem mit Speiseschmelzung gehenden Schachtofen die Wasserform defect wurde, sich nicht allein ein deutlicher Arsenwasserstoffgeruch verbreitete, sondern auch der die Gicht bedienende Arbeiter besinnungslos wurde. Unter ganz ähnlichen Verhältnissen dürften sich Schwefelwasserstoff, Antimonwasserstoff, ja vielleicht Phosphorwasserstoff bilden.

Das Vorhandensein oder Fehlen von Wasser kann überhaupt von grossem Einfluss auf die Beschaffenheit eines Gasgemisches sein. Salpetrige Säure oder Untersalpetersäure können neben schwefliger Säure bestehen, wenn die Gase trocken sind, aber ein einziger Tropfen Wasser leitet die Umsetzung augenblicklich ein. [1]) In der Nähe der Dampfeinströmungsöffnungen der Bleikammern hat man eine Reduction der salpetrigen Säure zu Stickoxydul, ja zu Stickstoff, beobachtet, während sie im übrigen Kammerraum nicht weiter, als bis zur Bildung von Stickoxyd vorschreitet; umgekehrt kann die Oxydation des Stickoxyds unter verschiedenen Verhältnissen eine verschieden weitgehende sein und auch hier ist das Vorhandensein von Wasser nicht ohne Einfluss.

Auch die Verdünnung zweier im reinen Zustande rasch auf einanderwirkender Gase durch eine indifferente gasförmige Zwischenlagerung kann insofern Abweichungen herbeiführen, als sie die chemische Reaction verlangsamt, oder ganz verhindert. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure setzen sich, wenn man sie als reine Gase zusammenbringt, in nicht zu langer Zeit in Schwefel, Wasser und Pentathionsäure um, sich also scheinbar gegenseitig vernichtend; verdünnt man dieselben aber mit grossen Mengen Stickstoff oder Kohlensäure, so vermögen sie viele Stunden hindurch nebeneinander zu bestehen, ohne dass sie auf einander wirken.

Es sei endlich noch der merkwürdigen Dissociations-Erscheinungen gedacht, welche in dem Zerfallen eines Gases in hoher Temperatur und Rückbildung desselben bei niedrigeren Wärmegraden bestehen und die jedenfalls auf einer vorübergehenden Spaltung der Moleküle in Atome beruhen. Nimmt man eine solche Spaltung auch bei den elementaren Molekülen an, so erklärt diess die Steigerung der chemischen Verwandtschaft mit der Temperatur und die Affinität wäre dann eine Folge der Dissociation.

[1]) Vergl. „Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac-schen Condensationsapparaten der Schwefelsäurefabriken.“ Freiberg 1867.

Wahrscheinlich spielt die Dissociation bei der Entstehung der Industriegase eine weit grössere Rolle, als uns zur Zeit bekannt ist und schon deshalb muss ihr genaues Studium äusserst wünschenswerth erscheinen. Wir besitzen ein Gas, welches für dieses Studium besser geeignet scheint, als irgend ein andres und auf welches hier aufmerksam gemacht sein möge; es ist diess das Kohlenoxysulfid, dessen Entstehungs- und Zersetzungstemperaturen nahe an einander und überdiess ziemlich niedrig liegen. Auch die Untersalpetersäure erfährt leicht eine Lockerung und ein vorübergehendes Zerfallen in ihre Elementarbestandtheile.

Es geht aus dem vorstehend Gesagten zur Genüge hervor, dass man, bevor man zur Untersuchung eines Gasgemenges schreiten kann, alle Verhältnisse sorgfältig in Betracht ziehen muss, unter welchen dasselbe entstanden ist, wenn man sich nicht mit Arbeit beladen will, die sich in den meistsn Fällen mit Sicherheit als überflüssig voraussagen liess. Es darf überdiess ferner erwartet werden, dass ein solches umsichtiges Erwägen und Nachdenken noch weitergehende Vortheile im Gefolge haben werde, dass es, im Verein mit der Gasanalyse, mehr und mehr zur Aufklärung unsrer technisch-chemischen Processe und damit zu einer noch rationelleren Betreibung derselben führen werde.

I. Vorprüfung.

Man sammelt das zu prüfende Gas im Kautschukballon oder Glasgasometer und lässt es hierauf unter Druck aus einer feinen Spitze ausströmen. Vorher führt man es durch eine U-Röhre mit entwässertem, neutralem Chlorcalcium, worin es getrocknet wird; von da passirt es eine kleine mit Drahtnetzscheiben erfüllte Röhre, welche bei der Entzündung explosiver Gasgemische das Zurückschlagen der Flamme verhindert und die mittelst eines durchbohrten Pfropfens auf das mit Fuss versehene Chlorcalciumrohr aufgesetzt ist. Dieselbe trägt andrerseits das Ausmündungsrohr, einfach ein dünnes zu sehr feiner Spitze ausgezogenes Glasröhrchen. (Fig. 20.)

Man prüft das Gas

1. vor der Entzündung

und, falls es brennbar ist,

2. nach der Entzündung.

I. Prüfung vor der Entzündung.

A. Prüfung auf Farbe und Geruch.

Die Farbe des fraglichen Gasgemenges beurtheilt man am sichersten, indem man durch die ganze Füllung des Gasometers hindurchsieht. Hatte man das Gas im Kautschukballon aufgefangen, so legt man vor diesen eine leere Glasflasche und bläst in diese so lange Gas ein, bis die Luft verdrängt ist.

Fig. 20.

Der Geruch lässt sich wahrnehmen, indem man über die Ausströmungsspitze einen leeren, trocknen Probircylinder hält und hierauf die Hahne des Gasometers oder Ballons kurze Zeit öffnet. (Fig. 20.) Das Gas strömt unter Druck ein und verdrängt die im Probirglase enthaltene Luft in hinlänglichem Maasse, so dass dieses sich mit einer kleinen Riechprobe füllt.

Wenn man von einer näheren Bezeichnung der beobachteten Farbe und des vorhandenen Geruchs Abstand nimmt, so kann man unter verschiedenen Verhältnissen das Vorhandensein folgender Gase vermuthen:

a. Das Gas ist farblos und geruchlos:

Kohlensäure, [1])
Antimonwasserstoff,
Sauerstoff,
Kohlenoxyd,
Wasserstoff,
Grubengas,
Stickstoff,
Stickoxydul.

b. Das Gas ist farblos aber es besitzt Geruch:

Ammoniak,
Chlorwasserstoff,
Cyan,
Cyanwasserstoff,
Schwefelwasserstoff,
Fluorsilicium,
Schweflige Säure,
Phosphorwasserstoff,
Arsenwasserstoff,
Stickoxyd, [2])
Aethylen,
Acetylen,
Kohlenoxysulfid.

c. Das Gas besitzt Farbe und Geruch:

Salpetrige Säure,
Untersalpetersäure,
Chlor.

B. Reaction auf Pflanzenfarben.

An die Wandung eines kleinen Probircylinders bringt man einerseits einen Streifen blaues, andrerseits einen Streifen rothes Lackmuspapier, feuchtet beide mit destillirtem Wasser an und hält das Probirglas kurze Zeit über die geöffnete Ausströmungsspitze. (Fig. 20.)

a. Weder der blaue noch der rothe Papierstreifen wird verändert; neutrale Reaction:

Cyan,
Phosphorwasserstoff,

[1]) Der Geruch der Kohlensäure ist zu schwach, um sicher wahrgenommen werden zu können.

[2]) Bei der Vorprüfung auf Stickoxyd kommt, da die Luft nie abgeschlossen ist jederzeit dessen Oxydationsproduct zur Geltung.

Arsenwasserstoff,
Antimonwasserstoff,
Sauerstoff,
Kohlenoxyd,
Stickoxydul,
Wasserstoff,
Grubengas,
Aethylen,
Acetylen,
Stickstoff.

b. Der blaue Papierstreifen bleibt unverändert, der rothe wird gebläut; Alkalische Reaction:

Ammoniak.

c. Der rothe Papierstreifen bleibt unverändert, der blaue wird geröthet; saure Reaction:

Salpetrige Säure,
Untersalpetersäure,
Chlorwasserstoff,
Schwefelwasserstoff,
Fluorsilicium,
Schweflige Säure,
Kohlensäure,
Stickoxyd,
Kohlenoxysulfid.

d. Der blaue, wie der rothe Papierstreifen wird gebleicht:

Chlor.

C. Verhalten gegen Jodkaliumstärkepapier.

Man bringt einen Streifen Jodkaliumstärkepapier in einen Probircylinder, feuchtet ihn mit Wasser an und hält ihn über das ausströmende Gas. (Fig. 20.)

Es tritt Bläuung ein:

Salpetrige Säure,
Untersalpetersäure,
Chlor,
Stickoxyd.

D. Verhalten gegen Silberlösung.

Man schwenkt einen Probircylinder mit einer verdünnten, ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber aus, lässt

den Ueberschuss abfliessen und hält den Cylinder über das ausströmende Gas. (Fig. 20.)

Es entsteht ein braunschwarzer metallisch glänzender Beschlag:

Schwefelwasserstoff,
Phosphorwasserstoff,
Arsenwasserstoff,
Antimonwasserstoff,
Kohlenoxysulfid.

E. Verhalten gegen Barytwasser.

Man schwenkt einen Probircylinder mit Barytwasser aus und hält ihn nach dem Ablaufen des Ueberschusses über das ausströmende Gas. (Fig. 20).

Seine innere Wandung beschlägt mit einem weissen Hauche:

Fluorsilicium,
Schweflige Säure,
Kohlensäure,
Kohlenoxysulfid.

F. Verhalten gegen Chlorwasserstoff.

Man hält einen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure ausgeschwenkten Probircylinder über die Ausströmungsöffnung. (Fig 20.)

Es bilden sich weisse Nebel:

Ammoniak.

G. Verhalten gegen Ammoniak.

Man hält einen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit ausgeschwenkten Probircylinder über die Ausströmungsöffnung. (Fig. 20.)

Es bilden sich weisse Nebel:

Salpetrige Säure,
Untersalpetersäure,
Chlor,
Chlorwasserstoff,
Fluorsilicium,
Schweflige Säure,
Stickoxyd.

H. Prüfung des Gases auf seine Brennbarkeit und sein Vermögen, die Verbrennung zu unterhalten.

Um ein Gas auf seine Brennbarkeit zu prüfen, nähert man der Ausströmungsöffnung eine Flamme und verändert dabei die

Menge des austretenden Gases durch langsames Drehen des Hahnes. Das Gas entzündet sich dabei entweder leicht und brennt von selbst fort, oder es zeigt die Verbrennungserscheinung nur vorübergehend, so lange es mit der Flamme in Berührung ist, oder endlich, es zeigt gar keine Brennbarkeit. Ein Zurückschlagen der Flamme kommt bei hinlänglichem Druck selten vor und wird durch die Drahtnetzeinschaltung ungefährlich gemacht.

Die Leuchtkraft einer Flamme kommt hierbei nicht, oder nur undeutlich zur Wahrnehmung, theils weil das entzündete Gas einer sehr feinen Spitze entströmt und hinreichenden Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung findet, theils weil die Flamme durch das Vorhandensein andrer, verdünnend wirkender Gase sehr leicht entleuchtet wird. Ebenso lässt sich in den seltensten Fällen durch Abkühlung der Flamme (Einhalten eines Stücks Bisquitporcellans) die Ausscheidung fester Stoffe (Russ, Arsen, Antimon) herbeiführen, wie denn auch feste Verbrennungsproducte (Phosphorsäure, Arsenige Säure, Antimonige Säure) schwierig und nur dann erkennbar sind, wenn sie in beträchtlicher Menge auftreten. Es bleiben deshalb diese Erkennungsmittel, als nur ausnahmsweise verwerthbar, im Nachfolgenden unberücksichtigt.

Handelt es sich darum, darzuthun, ob ein Gas die Verbrennung unterhält, so verfährt man folgendermaassen:

Ein Stäbchen Sprengkohle wird zum Glimmen gebracht und der glühende Theil in das ausströmende Gas gehalten, wobei man wiederum den Gaszufluss durch entsprechende Hahndrehung vermehrt und vermindert Aus dem lebhafteren Aufglühen der Kohle, welches bis zum Funkensprühen gehen kann, oder andrerseits der Bildung eines schwarzen Fleckens inmitten des glimmenden Theils oder endlich dem vollständigen Verlöschen der Kohle lässt sich mit ziemlicher Sicherheit auf die Beschaffenheit des Gases in letztgenannter Hinsicht schliessen.

Die Brennbarkeit eines Gases schliesst das Vorhandensein nichtbrennbarer Bestandtheile nicht aus und ebenso kann umgekehrt die verbrennungunterhaltende Wirkung eines Gases durch das Vorhandensein eines Ueberschusses von andern in entgegengesetzter Weise wirkenden Stoffen verdeckt werden.

Um jedoch diese abschwächende Wirkung aufzuheben, wiederholt man dasselbe Experiment unter etwas veränderten Verhältnissen. Man schaltet zwischen den Gasometer und das Chlorcalciumrohr eine, oder besser zwei U-Röhren, ein, welche mit grobzerstossenem Aetzkali gefüllt sind. (Fig. 21.) Von diesem wird eine grosse

Anzahl Gase zurückgehalten, die jene störende Verdünnung herbeiführen und deren Beseitigung um deshalb unbedenklich ist, weil dieselben schon vorher nachgewiesen worden waren, z. B. Kohlensäure durch Barytwasser, Schwefelwasserstoff durch Silberlösung, Chlorwasserstoff durch Ammoniak u. s. w. Es werden

absorbirt:	nicht absorbirt:
Salpetrige Säure,	Ammoniak, [1]
Untersalpetersäure,	Phosphorwasserstoff,
Chlor,	Arsenwasserstoff,
Chlorwasserstoff,	Antimonwasserstoff, [2]
Cyan,	Sauerstoff,
Cyanwasserstoff,	Kohlenoxyd,
Schwefelwasserstoff,	Stickoxyd,
Fluorsilicium,	Wasserstoff,
Schweflige Säure,	Grubengas,
Kohlensäure.	Aethylen,
	Acetylen,
	Stickstoff,
	Stickoxydul,
	Kohlenoxysulfid. [3]

[1]) Ammoniak wird in gewissem Grade vom Chlorcalcium zurückgehalten.
[2]) Antimonwasserstoff wird zum Theil vom Kaliumhydroxyd zersetzt.
[3]) Kohlenoxysulfid wird in geringem Grade zurückgehalten.

Bei dieser Abänderung zeigt sich nun sehr oft, dass Gasgemische, die vorher sich nicht entzünden liessen, brennen, oder dass solche, welche das Verbrennen nicht unterhalten, die Sprengkohle zum deutlichen Erglühen bringen.

2. Prüfung nach der Entzündung.

Sobald ein Gas Brennbarkeit zeigt, unterwirft man auch sein Verbrennungsproduct einer Prüfung und gelangt dadurch zu weiteren Resultaten.

A. Verhalten bei Abkühlung der Flamme.

Man hält einen kleinen Metallspiegel (p. 27) dicht über die Flamme. Von vorhandenen brennbaren Gasen geben dann die wasserstoffhaltigen einen äusserst deutlich wahrnehmbaren *Beschlag von Wassertröpfchen.*

a. Der Spiegel wird bethaut:

Ammoniak,
Phosphorwasserstoff,
Arsenwasserstoff,
Antimonwasserstoff,
Wasserstoff,
Grubengas,
Aethylen,
Acetylen.

b. Der Spiegel wird nicht bethaut:

Kohlenoxyd,
Kohlenoxysulfid.

B. Verhalten gegen Barytwasser.

Man hält einen mit Barytwasser ausgeschwenkten Probircylinder über die Flamme.

Seine innere Wandung beschlägt mit einem weissen Hauche:

Kohlenoxyd,
Grubengas,
Aethylen,
Acetylen,
Kohlenoxysulfid.

C. Verhalten gegen Ammoniak.

Man hält einen mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit ausgeschwenkten Probircylinder über die Flamme.

Es bilden sich weisse Nebel:

Kohlenoxysulfid.

II. Eigentliche Untersuchung.

Nachdem man mit Hülfe der Vorprüfung ein Anhalten über die ohngefähre Beschaffenheit des zu untersuchenden Gases gewonnen und das Vorhandensein oder Fehlen einzelner Gruppen und Gruppenglieder constatirt hat, schreitet man zur eigentlichen Untersuchung. Diese ist mit Erfolg nur dann ausführbar, wenn man nach einem bestimmten Schema arbeitet und um diess thun zu können, bedarf es der mehrerwähnten Eintheilung der Gase in Gruppen.

Bei dem Versuche, eine solche Eintheilung aufzustellen, ward die Absorptionsfähigkeit gewisser Flüssigkeiten für die verschiedenen Gase zum Anhalten genommen und so unvollkommen und lückenhaft das Ergebniss dieser ersten Bestrebung auch erscheinen mag, so wolle man über dieselbe doch nachsichtig urtheilen, erwägend, dass es eben nur ein wohlgemeinter Versuch ist, welcher hier vorliegt, aus dem sich im Laufe der Zeit erst Vollkommenes entwickeln soll.

Sämmtliche Industriegase würden sich hiernach in sieben Gruppen vertheilen lassen und zwar in folgender Weise:

Erste Gruppe.

Durch Schwefelsäure absorbirbare Gase:

Ammoniak,
Salpetrige Säure,
Untersalpetersäure.

Zweite Gruppe.

Durch Kalilauge absorbirbare Gase:

Chlor,
Chlorwasserstoff,
Cyan,
Cyanwasserstoff,
Schwefelwasserstoff,
Fluorsilicium,
Schweflige Säure,
Kohlensäure.

Dritte Gruppe.

Durch salpetersaures Silber absorbirbare Gase:

Phosphorwasserstoff,
Arsenwasserstoff,
Antimonwasserstoff.

Vierte Gruppe.

Durch Pyrogallussäure in alkalischer Lösung absorbirbare Gase:

Sauerstoff.

Fünfte Gruppe.

Durch Kupferchlorür in salzsaurer Lösung absorbirbare Gase:

Kohlenoxyd.

Sechste Gruppe.

Durch Eisenoxydullösungen absorbirbare Gase:

Stickoxyd.

Siebente Gruppe.

Durch Flüssigkeiten nicht (oder wenig) absorbirbare Gase:

Stickoxydul,
Wasserstoff,
Kohlenwasserstoff, { Grubengas. Aethylen. Acetylen.
Kohlenoxysulfid,
Stickstoff

Der Gang der Untersuchung besteht nun darin, dass man eine Gruppe nach der anderen zur Absorption bringt, wobei sich das Vorhandensein der verschiedenen Gruppenglieder entweder sogleich kundgiebt, oder hinterher in der Absorptionsflüssigkeit nachgewiesen werden kann, und dass man den zuletzt übrig bleibenden, nicht absorbirbaren Theil, welcher die siebente Gruppe umfasst, auf dem Wege der Verbrennung in absorbir- und erkennbare Verbindungen umwandelt.

Bei der grossen Anzahl der Gase, welche hier in Frage kommt, bedarf es natürlich eines ziemlich umfänglichen Apparates, wenn es gelten sollte, diese Gase sämmtlich nachzuweisen. Die am Schlusse beigegebene Tafel zeigt denselben in allen seinen Einzelnheiten, wie sie der Reihenfolge nach sogleich näher beschrieben werden sollen. Es muss aber von vornherein bemerkt werden, dass dieser Apparat das Vorhandensein und den Nachweis sämmtlicher Gase voraussetzt, ein Fall, der nie vorkommt, ja aus naheliegenden Gründen überhaupt nicht vorkommen kann. Deshalb wolle man sich durch die anscheinende Umfänglichkeit dieses Untersuchungsapparates nicht abschrecken lassen, denn in den meisten Fällen wird er eine bedeutende Vereinfachung erfahren,

war selbstverständlich auch eine Kürzung der Arbeit in sich schliesst. Welche Apparatentheile eingeschaltet werden müssen und welche mit Sicherheit weggelassen werden können, das kann man theils aus der Entstehungsart des Gases, theils aus den Ergebnissen der Vorprüfung schliessen.

Das Arrangement des Untersuchungsapparates für ein Gasgemenge, in welchem sämmtliche Gruppen und Gruppenglieder als vorhanden angenommen werden, ist in allgemeinen Zügen folgendes:

Der Gasometer[1]) *G* (s. die am Schlusse beigegebene Tafel) enthält das zu untersuchende Gasgemenge, abgesperrt durch Wasser oder auch durch eine dünne Oelschicht, deren Niveau sich durch nachfliessendes Wasser in dem Maasse verändert, als das Gas austritt. An den Gasometer schliesst sich eine Reihe von Absorptionsapparaten, welche mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt sind und den Zweck haben, die Gase der Gruppen 1 bis 6 zurückzuhalten.

Das anfänglich bis an die Hahnschlüssel mit ausgekochtem Wasser gefüllte Gefäss *A* (Fig. 22) bildet den Sammelbehälter für diejenigen Gasbestandtheile, welche der siebenten Gruppe angehören und somit nicht zur Absorption gelangen. Bevor man diese darin ansammeln kann, ist es nöthig, die in den ja nur theilweise gefüllten Absorptionsgefässen verbliebene Luft zu verdrängen. Es geschieht diess, indem man das Gas in langsamem Strome, Blase für Blase aus dem Gasometer in die Absorptionsgefässe treten lässt, während der Hahn *a* am Gefässe *A* die aus Fig. 23 ersichtliche Stellung erhält, so dass also bei geöffnetem Quetschhahn die durch das Gas verdrängte Luft durch die Längsbohrung des Hahnschlüssels entweichen kann. Nach zehn bis fünfzehn Minuten ist dieses geringe Luftquantum mit Sicherheit beseitigt und nun giebt man dem Hahn *a* die Stellung Fig. 24, so dass also der nicht absorbirbare Theil in das Gefäss *A*

Fig. 22.

[1]) Wenn Sperrflüssigkeiten vermieden werden müssen, so kommt an Stelle des Gasometers der Kautschukballon in Anwendung.

übertritt. Alle andren Hähne der Sammelflasche müssen geschlossen sein, mit Ausnahme des Hahnes *c*, welcher in einen engen Kautschukschlauch mit aufgebogenem Glasröhrchen mündet, durch welches das verdrängte Wasser in ein untergestelltes Glas abfliesst.

Fig. 23.

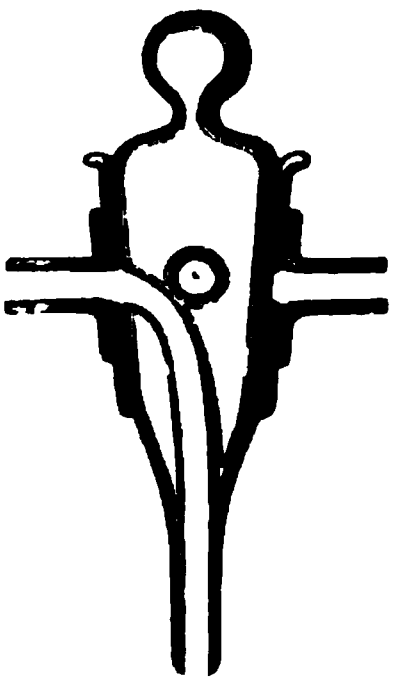
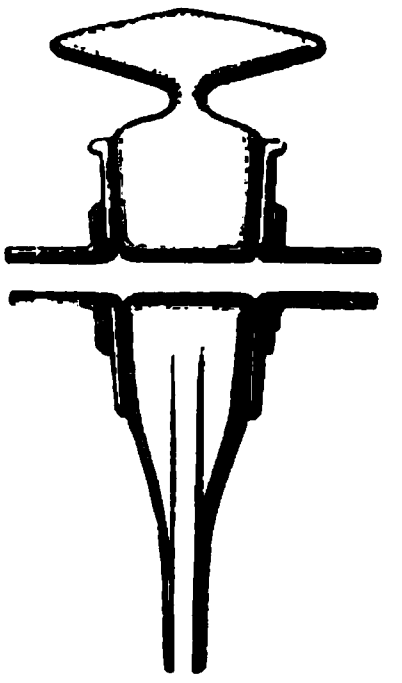


Fig. 24.



Ist die Operation in solcher Weise einmal eingeleitet und hat man sich vorher von dem dichten Schluss des Apparats überzeugt, so kann man den Versuch unbedenklich sich selbst überlassen, so lange, bis ein hinlängliches Volumen nicht absorbirbaren Gases im Gefässe *A* angesammelt ist Wenn diess geschehen, so werden sämmtliche Hähne des Gasometers *G* und des Sammelgefässes *A* abgesperrt und sodann zum genaueren Nachweis der Glieder der siebenten Gruppe geschritten, in der Weise, wie diess unten beschrieben werden soll.

Zu erwähnen ist noch, dass eine zuverlässige und nachhaltige Regulirung des Gasstromes sich durch gläserne Schlüsselhähne allein nicht gut erreichen lässt. Deshalb empfiehlt es sich, diese Regulirung durch eingeschaltete Schraubenquetschhähne vorzunehmen und dabei die Schlüsselhähne gänzlich zu öffnen.

Gang der eigentlichen Untersuchung.

Erste Gruppe.

Ammoniak, Salpetrige Säure, Untersalpetersäure.

Die erste Gruppe umfasst diejenigen Gase, welche durch Schwefelsäure absorbirbar sind. Ammoniak tritt mit den übrigen

Gruppengliedern selten gemeinsam auf; hat man es mit ihm allein zu thun, so bedient man sich als Absorptionsflüssigkeit einer beliebig verdünnten Schwefelsäure; gilt es dagegen, salpetrige Säure oder Untersalpetersäure zu absorbiren, so ist die Einhaltung einer bestimmten Concentration unbedingtes Erforderniss und zwar wendet man Schwefelsäure von 1,70 Sp. Gew. = 60° B. an, mit welcher man den Kaliapparat *e* bis fast zur Hälfte füllt. Die Absorption sämmtlicher Gase erfolgt leicht und vollständig; der Nachweis derselben in der erhaltenen Flüssigkeit geschieht in folgender Weise:

a. Ammoniak.

Man bringt einen Theil der Flüssigkeit in ein kleines Becherglas, setzt etwas Wasser und hierauf soviel Kalkmilch zu, dass diese vorwaltet, die Reaction also alkalisch wird. Das Becherglas bedeckt man mit einer Glasplatte, an deren unterer Fläche sich etwas rothes Lackmuspapier oder ein Streifen Curcumapapier befindet, welche man angefeuchtet hat. Wenn sich nach einiger Zeit das Lackmuspapier bläut, oder das Curcumapapier braun färbt, so war Ammoniak zugegen. Grössere Ammoniakmengen lassen sich bei dieser Behandlungsweise schon durch den Geruch oder auf die Weise erkennen, dass man einen mit conc. Salzsäure benetzten Glasstab in das Becherglas einführt, wobei die characteristischen Salmiaknebel auftreten müssen.

b. Salpetrige Säure.

Zu einer Probe der Absorptionsflüssigkeit setzt man wenige Tropfen Wasser: die Entwickelung gelbrother Dämpfe und die gleichzeitige Grünfärbung der Flüssigkeit deutet auf das Vorhandensein namhafter Mengen salpetriger Säure. Zeigt sich diese Erscheinung nicht, so fügt man etwas mehr Wasser und sodann etwas Jodkalium und Stärkelösung zu. Anwesende salpetrige Säure bewirkt dann sogleich Blaufärbung der Flüssigkeit. Man muss sich jedoch hierbei vergewissern, dass nicht andre jodausscheidende Substanzen, wie Chlor oder Eisenoxyd, zugegen waren, welches letztere z. B. in Gestalt von Flugstaub übergerissen und zur Lösung gelangt sein konnte. Selbstverständlich ist ausserdem, dass man sich eines reinen, namentlich jodsäurefreien Jodkaliums bediene.

Auch durch andre Reagentien lässt sich ein Gehalt der vorgeschlagenen Schwefelsäure an salpetriger Säure erkennen. Eine

verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium wird dadurch augenblicklich entfärbt. Auch diese Reaction kann zu Irrthümern führen, wenn das Gasgemenge andre reducirende Substanzen, z. B. schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff enthält, die sich stets in gewissem Grade in der Schwefelsäure lösen. [1]) In solchem Falle empfiehlt es sich, die Absorptionsflüssigkeit einige Zeit zu erhitzen, wodurch jene Gase beseitigt werden, während die salpetrige Säure selbst von siedender Schwefelsäure zurückgehalten wird.

Ueberschichtet man die Absorptionsflüssigkeit mit etwas Eisenvitriollösung, so zeigt die Entstehung einer braunschwarzen Zone, oder diejenige dunkler Wolken, das Vorhandensein von salpetriger Säure an.

c. Untersalpetersäure.

Die vorstehenden Reactionen auf salpetrige Säure gelten ebensowohl für die Untersalpetersäure, so dass sie wohl zur Erkennung des einen oder des andern dieser Körper, nicht aber zur Unterscheidung beider dienen können.

Erwärmt man aber Schwefelsäure von 1,70 Sp, Gew., die sowohl salpetrige Säure, als Untersalpetersäure enthält, längere Zeit gelinde, so verflüchtigt sich alle Untersalpetersäure, während sämmtliche salpetrige Säure von der Schwefelsäure zurückgehalten wird. Ueberdiess verräth sich das Vorhandensein von Untersalpetersäure, wenn ihre Menge irgendwie beträchtlich ist, schon durch die eintretende Gelbfärbung der vorgeschlagenen Schwefelsäure; durch salpetrige Säure wird keine Farbenveränderung hervorgerufen.

Um die Untersalpetersäure zur Austreibung zu bringen und sie durch Reagentien nachzuweisen, erwärmt man ca. 5 cc. der Schwefelsäure, welche hierbei nicht verdünnt werden darf, in einem Probircylinder und bringt dabei in dessen Hals einen Streifen angefeuchtetes Jodkaliumstärkepapier. War Untersalpetersäure vorhanden, so tritt Bläuung des Papiers ein. In der den Rückstand bildenden Schwefelsäure kann dann etwa vorhanden gewesene salpetrige Säure ebenfalls noch nachgewiesen werden.

Sollte die als Absorptionsmittel verwendete Schwefelsäure noch andere Gase aufgenommen haben, welche ebenfalls auf

[1]) Schwefelwasserstoff wird in geringem Maasse von Schwefelsäure von 1,70 Sp. G. aufgenommen, erleidet aber durch diese eine allmählige Zersetzung, indem sich Schwefel abscheidet und schweflige Säure gebildet wird.

Jodkalium zersetzend wirken, so führt man die sich beim Erwärmen entwickelnden Dämpfe der Untersalpetersäure durch ein aufgesetztes Gasleitungsrohr ab, dessen Ausmündung in wenig concentrirte Schwefelsäure eintaucht. Nach beendeter Operation überschichtet man letztere mit Eisenvitriollösung und erhält bei Anwesenheit von Untersalpetersäure die characteristische dunkelbraune Färbung.

Zweite Gruppe.

Chlor, Chlorwasserstoff, Cyan, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Fluorsilicium Schweflige Säure, Kohlensäure.

Sämmtliche Glieder der zweiten Gruppe sind durch eine Auflösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd absorbirbar.

Die Absorptionseinrichtung wird durch die beiden Gefässe *f* und *g* gebildet. Das Gefäss *f* ist eine einfache Waschflasche, die zu einem Drittel mit Wasser gefüllt ist. Sie dient namentlich zur partiellen Absorption und vorläufigen Erkennung derjenigen Gase, welche Geruch besitzen, könnte also eigentlich in allen Fällen wegbleiben, wo man sicher ist, es nur mit geruchlosen Gasen zu thun zu haben. Immerhin ist es nothwendig, sie einzuschalten, denn ihr Inhalt giebt oft willkommenen Aufschluss über die Gase, die in *g* zur eigentlichen und vollkommenen Absorption gelangen. Nicht der Geruch des Wassers allein ist es, welcher den oder jenen Gasbestandtheil, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Chlor, schweflige Säure, zu verrathen vermag, auch andere Erscheinungen, z. B. der Eintritt der sauren Reaction, vermag das Vorhandensein gewisser Gase anzudeuten. Auch kommt es vor, dass sich innerhalb des Wassers selbst Reactionen vollziehen, welche bestimmte Schlussfolgerungen zulassen. So können z. B. schweflige Säure und Schwefelwasserstoff im Gaszustande länger neben einander bestehen, als man gewöhnlich annimmt; sobald aber ein Gemenge dieser Gase durch Wasser geleitet und dadurch in Lösung übergeführt wird, erfolgt sogleich Umsetzung, welche sich durch den Eintritt einer opalisirenden Schwefeltrübung kundgiebt. Unerlässlich nothwendig ist die Einschaltung des mit Wasser beschickten Gefässes *f*, wenn man in einem Gase Chlor und Chlorwasserstoff nebeneinander nachweisen will, oder endlich, wenn es sich um die Prüfung auf Fluorsilicium handelt.

Die vollkommene Absorption der Gase der zweiten Gruppe vollzieht sich in der Vorlage *g*, als welche man wiederum zweckmässig einen Mitscherlichschen Kaliapparat wählt. Derselbe wird mit einer Auflösung von reinem Kaliumhydroxyd gefüllt, welche man durch Zusatz von Barytwasser völlig von Kohlensäure befreit und nach dem Abklären in eine Flasche gefüllt hatte, auf welche mittelst Kautschukpropfens ein mit Natronkalk beschicktes Rohr aufgesetzt wurde. (Fig. 25)

Fig. 25.

Um vollkommener Absorption sicher zu sein, wählt man diese Lösung ziemlich concentrirt (1,25 bis 1,30 Sp. G.) und bei starkem Vorwalten der Gase der zweiten Gruppe kann es sich sogar nöthig machen, zwei derartige Kaliapparate anzuwenden.

Wenn der Versuch beendet ist, nimmt man die Prüfung auf die einzelnen zur Absorption gelangten Gasbestandtheile in folgender Weise vor:

Zunächst öffnet man das Gefäss *f* und prüft das darin enthaltene Wasser auf Farbe, Geruch und Reaction. Erscheint die Flüssigkeit trübe, opalisirend, so deutet dies auf eine Ausscheidung von Schwefel, zeigen sich darin weisse Flocken, so bestehen diese aus Kieselsäure, ein Beweis, dass im Gase Fluorsilicium enthalten war. Im Falle einer Trübung sucht man den Niederschlag durch Schütteln oder Erwärmen zu verdichten, filtrirt hierauf und untersucht sowohl Niederschlag als Filtrat (s. schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Fluorsilicium). War das vorgeschlagene Wasser klar geblieben, so kann man es mit dem Inhalte von *g* vereinigen; jedenfalls aber stellt man einen Theil desselben zurück, um ihn, wenn nöthig, gesondert zu untersuchen.

a. Chlor.

Chlor verräth sich schon in geringen Mengen durch den Geruch und seine bleichende Wirkung auf Lackmuspapier, welche sich an dem in der Waschflasche *f* befindlichen Wasser wahrnehmen lassen. Es kann ferner in diesem, wie auch in der in *g* enthaltenen alkalischen Flüssigkeit nachgewiesen werden,

indem man etwas Jodkalium und Stärkelösung zufügt und hierauf mit Schwefelsäure ansäuert. Der Eintritt der blauen Jodstärkereaction liefert dann den Nachweis für sein Vorhandensein.

b. Chlorwasserstoff.

Man säuert die in *g* befindliche Flüssigkeit mit Salpetersäure an und fügt etwas Silbernitrat zu. Bei Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist. Einen ähnlichen Niederschlag erzeugt auch Cyanwasserstoff, welcher sich leicht auf andre Weise erkennen lässt (s. d.). Ist Cyanwasserstoff gefunden worden, so muss man den durch salpetersaures Silber erhaltenen Niederschlag auswaschen und glühen. Man behandelt ihn hierauf mit verdünnter Schwefelsäure und einem Stückchen reinen Zinks. Nach längerer Einwirkung giesst man die klare Flüssigkeit ab und versetzt sie auf's Neue mit Silberlösung; entsteht dabei abermals ein weisser, käsiger Niederschlag, so rührt derselbe einzig vom Chlorwasserstoff her.

Hat man Chlorwasserstoff neben Chlor nachzuweisen, so verwendet man die in der Waschflasche *f* enthaltene Flüssigkeit zur Untersuchung. Man schüttelt einen Theil derselben mit Quecksilber, bis aller Geruch verschwunden ist, filtrirt das gebildete Quecksilberchlorür ab und prüft das Filtrat durch Zusatz von salpetersaurem Silber. Eine Trübung oder die Bildung eines Niederschlags, der auch beim Hinzufügen von Salpetersäure nicht verschwindet, zeigt das Vorhandensein von Chlorwasserstoff an.

c. Cyan.

Leitet man Cyangas durch Kalilauge, so wird es vollkommen absorbirt unter gleichzeitiger Bildung von Cyankalium und cyansaurem Kalium:

$$2\,CN + 2\,KHO = K(CN) + K(CN)O + H_2O.$$

Die Flüssigkeit wird also in Folge ihres Gehaltes an Cyankalium ganz die beim Cyanwasserstoff beschriebenen Reactionen geben. Abweichend dagegen ist das Verhalten der gleichzeitig entstandenen Cyansäure und dieses dient als Erkennungsmittel für vorhanden gewesenes Cyan und zur Unterscheidung von etwa gleichzeitig auftretendem Cyanwasserstoff, der sich schon durch den Geruch des in der Waschflasche *f* enthaltenen Wassers verräth.

Wird nämlich ein Theil der vorgeschlagenen Kalilauge behufs ihrer Untersuchung auf Cyansäure mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Vorwalten versetzt, so spaltet sich die Cyansäure

im Momente des Freiwerdens in Kohlensäure und Ammoniak. Die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen und zeigt dabei einen eigenthümlichen stechenden Geruch, welcher an denjenigen eines Gemenges von Essigsäure und schwefliger Säure erinnert und von etwas unzersetzter Cyansäure herrührt. Besonders aber ist es das zweite Zersetzungsproduct, das Ammoniak, dessen Nachweis das ursprüngliche Vorhandensein von Cyansäure, und damit von Cyan, verräth. Um es frei zu machen, übersättigt man die angesäuerte Flüssigkeit mit Kalkmilch und bedient sich zu seiner Erkennung der oben (S. 132) angegebenen Methoden.

d. Cyanwasserstoff.

Zeigt der Inhalt der Waschflasche *f* den Geruch nach bittren Mandeln, so kann mit Sicherheit auf das Vorhandensein von Cyanwasserstoff geschlossen werden, welcher dann in *g* unter Bildung von Cyankalium zur vollständigen Absorption gelangt ist. Um die Blausäure in der vorgeschlagenen Kalilauge nachzuweisen, kann man sich einer der nachstehenden Reactionen bedienen:

Man versetzt einen Theil der Flüssigkeit mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung, der man etwas Eisenchlorid zugefügt hatte, erwärmt gelinde und säuert hierauf mit Salzsäure an. War Cyanwasserstoff zugegen, so verwandelt sich der anfänglich entstandene schmutzige Niederschlag in reines Berlinerblau. Spuren von Cyanwasserstoff rufen in solchem Falle anfänglich nur eine Grünfärbung der Flüssigkeit hervor, doch setzt sich das gebildete Eisencyanürcyanid nach hinlänglichemStehen als tiefblauer Niederschlag daraus ab.

Oder man säuert einen Theil der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure an, macht hierauf mit Ammoniak schwach alkalisch und fügt einige Tropfen gelbes Schwefelammonium zu. Hierauf erwärmt man in einer kleinen Porzellanschaale so lange, bis die anfänglich gelbliche Mischung farblos geworden und somit der Schwefelammonium-Ueberschuss vollkommen verflüchtigt ist. Etwa vorhanden gewesener Cyanwasserstoff befindet sich nun in Gestalt von sulfocyansaurem Ammonium in der Lösung und nach deren Ansäuerung giebt Eisenchlorid damit die bekannte blutrothe Färbung, durch welche sich schon sehr geringe Mengen Blausäure mit Sicherheit erkennen lassen.

e. Schwefelwasserstoff.

Das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff in einem Gase verräth sich meist schon durch den Geruch, welchen man beim

Oeffnen des Gefässes *f* wahrnimmt. Sicher vermag man es darzuthun, wenn man in dieses einen Streifen Bleipapier einhängt. Derselbe erleidet dann schon bei Anwesenheit höchst geringer Mengen Schwefelwasserstoff eine Bräunung und überzieht sich nach und nach mit einem braunschwarzen, glänzenden Häutchen von Schwefelblei. Auch das in *f* enthaltene Wasser nimmt den Geruch des Schwefelwasserstoffs an und giebt mit essigsaurem Blei einen braunschwarzen Niederschlag oder eine braune Trübung.

Bemerkenswerth ist, dass das Schwefelwasserstoffgas lange neben schwefliger Säure zu bestehen vermag, wenn Beide durch andre, indifferente Gase, wie Kohlensäure, Stickstoff, selbst Luft, stark verdünnt sind. Auch die Sättigung eines solchen Gasgemisches mit Wasserdampf führt die bekanntlich mit Schwefelausscheidung verbundene Umsetzung der beiden Körper nur langsam herbei. Es wurde diese Beobachtung oft gemacht, als man versuchte, die Verbrennungsgase einer Ultramarinfabrik, deren Gehalt an schwefliger Säure zwischen 0,1 und 2,5 Vol. Proc. schwankte, durch einen Regen von Schwefelnatriumlösung zur Absorption zu bringen. Es fand hierbei, sobald die schweflige Säure vorwaltete, Schwefelwasserstoffentwickelung statt und in dem, dem Absorptionsapparate entströmenden Gase fand sich dann jederzeit, neben diesem Schwefelwasserstoff, auch schweflige Säure, oft in namhafter Menge, und selbst dann, wenn das Gas einen ziemlich langen Canal passirt hatte. Durch den Geruch liessen sich, der obwaltenden Verdünnung halber, beide Gase nicht mit Sicherheit nebeneinander erkennen, wohl aber zeigte sich, sobald man das Gasgemisch durch Wasser leitete, sehr bald eine opalisirende Trübung, die sich stetig verstärkte und von Schwefelausscheidung herrührte. Die gleiche Erscheinung beobachtet man, wenn man die reinen Gase in einem Glasballon zusammentreten lässt. Die Umsetzung ihrer Bestandtheile erfolgt nur allmählig, selbst dann, wenn die Gase feucht sind; dagegen wird sie rasch und unter reichlicher Schwefelabscheidung herbeigeführt, wenn schweflige Säure und Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung auf einanderwirken.

Sobald man deshalb bemerkt, dass das im Gefässe *f* befindliche Wasser beim Durchleiten eines Gasgemenges sich opalisirend trübt, kann man annehmen, dass in diesem, neben Schwefelwasserstoff, auch schweflige Säure vorhanden ist, vorausgesetzt natürlich, dass der die Trübung verursachende Körper auch wirklich Schwefel ist, was die weitere Untersuchung lehrt.

Ein zweites Product des Aufeinanderwirkens von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure bei Gegenwart von Wasser ist die Pentathionsäure. Bekanntlich erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung

$$5\ SO_2 + 5\ H_2S = H_2S_5O_6 + 4\ H_2O + 5\ S.$$

Waren die gedachten Gase in erheblicher Menge vorhanden, so kann auch die entstandene Pentathionsäure zu ihren Nachweis dienen. Man filtrirt dann die trübe Flüssigkeit und setzt zu einer Probe des Filtrats wenige Tropfen verdünnte Kalilauge, die, wenn Pentathionsäure vorhanden, Schwefeltrübung verursacht; zu einem andren Theil der Flüssigkeit giebt man eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber, welche in jenem Falle einen braunen Niederschlag bewirkt. Den auf dem Filter verbliebenen Rückstand, welcher aus reinem Schwefel bestehen, bei Gegenwart von Fluorsilicium aber auch Kieselsäure beigemengt enthalten kann, bringt man nach dem Trocknen in ein kleines Glaskölbchen oder eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre und erhitzt ihn vorsichtig. Ein gelbes Sublimat, welches zu bräunlichen Tröpfchen schmilzt, deutet auf Schwefel, ein verbleibender weisser Rückstand ist Kieselsäure, durch Zersetzung von Fluorsilicium entstanden.

Der Theil des im Gase enthaltenen Schwefelwasserstoffs, welcher in *f* nicht zurückgehalten wird, gelangt im Kaliapparat *g* zur vollkommenen Absorption und wird durch die in diesem befindliche Kalilauge in Schwefelkalium übergeführt. Man hat deshalb auch diese Flüssigkeit der Untersuchung zu unterwerfen und zwar dient hierzu am besten eine alkalische Bleilösung (Bleizucker in Natronlauge.). Diese verräth das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff durch den Eintritt einer braunen Fällung von Schwefelblei.

Ein ebenfalls scharfes, nach Fresenius jedoch minder empfindliches Reagens ist das Nitroprussidnatrium, welches in mit Schwefelwasserstoff behandelten alkalischen Flüssigkeiten eine schön rothviolette Färbung hervorruft.

f. Fluorsilicium.

Ist in einem Gase Fluorsilicium enthalten, so wird dieses beim Zusammentreffen mit Wasser sofort in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure zerlegt:

$$3\ SiF_4 + 4\ H_2O = H_4SiO_4 + 2\ H_2SiF_6.$$

Diese Umsetzung erfolgt schon in dem mit Wasser beschickten Gefässe *f* und wird dadurch sichtbar, dass die Kieselsäure sich in voluminösen weissen Flocken ausscheidet, die sich anfänglich auf der Oberfläche der Flüssigkeit anhäufen, während die gleichzeitig gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure im Wasser gelöst bleibt. Um sich mit Sicherheit von dem Vorhandensein beider Producte zu überzeugen, filtrirt man die in *f* enthaltene Flüssigkeit und untersucht sowohl Niederschlag, wie Filtrat. Den Niederschlag erhitzt man nach dem Trocknen im Glaskölbchen, um zu erfahren, ob ihm Schwefel beigemengt ist (s. Schwefelwasserstoff). Ein feuerbeständiger Rückstand deutet auf Kieselsäure. Man behandelt denselben vor dem Löthrohr in der Phosphorsalzperle, wobei sich ein Kieselskelett bildet.

Das Filtrat versetzt man mit Chlorkalium und lässt längere Zeit stehen. Bei Gegenwart von Kieselfluorwasserstoffsäure scheidet sich ein durchscheinender, irisirender Niederschlag von Kieselfluorkalium ab.

In den Kaliapparat *g* tritt kein Fluorsilicium mit über; sein Inhalt kommt also in Hinsicht auf dieses ausser Betracht.

Im Anschluss hieran sei die Vermuthung ausgesprochen, dass das Fluorsilicium in den Gasen, welche die Technik, und zwar insbesondere die hüttenmännische Technik erzeugt, wahrscheinlich ziemlich häufig auftritt. Bekanntlich befördern Fluormetalle in auffallender Weise das Schmelzen der Silicate, indem sie einen Theil der vorhandenen Kieselsäure in Fluorsilicium überführen und dadurch verflüchtigen, wie diess schon durch Gay Lussac nachgewiesen worden ist. Da nun die natürlich vorkommenden Fluormetalle, der Flussspath und der Kryolith, ausgedehnte Anwendung in der Glas- und Emailschmelzerei, sowie in der hüttenmännischen Technik finden, so lässt sich annehmen, dass die damit hergestellten Beschickungen während des Schmelzens Fluorsilicium entwickeln, welches den entweichenden Verbrennungsgasen beigemengt ist. Inwieweit dieses durch den in vielen Fällen gleichzeitig vorhandenen Wasserdampf eine Zersetzung erleidet und in welchem Maasse wiederum die momentan gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure in höherer Temperatur der Zersetzung anheimfällt, lässt sich nicht ohne Weiteres bemessen; jedenfalls darf man annehmen, dass bei Oefen mit Koksbetrieb, wie z. B. bei Hohöfen, das Entweichen freien, unzersetzten Fluorsiliciums möglich ist, weil man bei diesen mit einem wasserstoffarmen Brennmaterial arbeitet und der Feuchtigkeitsgehalt des Gebläsewindes

wenig ins Gewicht fällt. Sehr belehrend sind in dieser Hinsicht die Versuche von Tessié du Mothay in Metz gewesen, welche die fabrikmässige Darstellung von Kieselfluorwasserstoffsäure zum Zwecke hatten. Indem der Genannte ein Gemenge von Quarz und Flussspath in einem Schachtofen niederschmolz und die Gichtgase durch einen Wasserregen führte, gelang es ihm, 68 Proc. des im zugeschlagenen Flussspath enthaltenen Fluors in Gestalt von Kieselfluorwasserstoffsäure auszubringen. Es erhellt hieraus, dass die Untersuchung von Schachtofengasen auf einen Gehalt an Fluorsilicum möglicherweise von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit werden kann.

g. Schweflige Säure.

Schweflige Säure lässt sich schon in geringer Menge durch ihren Geruch erkennen, welchen sie auch dem Wasser ertheilt, da sie von demselben reichlich gelöst wird. Hat man sie in alkalischer Lösung, so vermag man sie durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in Freiheit zu setzen, worauf ihr characteristischer, stechender Geruch bemerkbar wird.

Blaue Jodstärkelösung und eine verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kalium werden augenblicklich entfärbt, wenn man sie mit einer Flüssigkeit versetzt, die schweflige Säure enthält und, wenn nöthig, hierauf verdünnte Schwefelsäure bis zum Eintritt der sauren Reaction hinzufügt.

Verursacht ein Gasgemisch, welches man durch Wasser leitet, in diesem eine weisse, milchige Trübung von Schwefel, die sich zuweilen nur durch ein schwaches Opalisiren kundgiebt, so kann man annehmen, dass in demselben schweflige Säure neben Schwefelwasserstoff vorhanden ist. (S. Schwefelwasserstoff.)

h. Kohlensäure.

Ist Kohlensäure in einem Gase enthalten, so wird dieselbe vollständig von der in *g* vorgeschlagenen Kalilauge aufgenommen. Um sie in dieser nachzuweisen, lässt man eine geringe Quantität der Flüssigkeit in einen Probircylinder tröpfeln, welcher etwas Salzsäure enthält; sie entwickelt sich dann unter Aufbrausen, welches, selbst wenn es sehr schwach sein sollte, leicht wahrgenommen werden kann. Senkt man hierauf in den mit Kohlensäuregas erfüllten Probircylinder einen Glasstab, welcher vorher in Barytwasser getaucht worden war, so überzieht sich dieser mit einem trüben Hauche von kohlensaurem Barium.

Dritte Gruppe.

Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff.

Das Absorptionsmittel für die Gase der dritten Gruppe ist eine Auflösung von salpetersaurem Silber. Die Absorption selbst ist von der Ausscheidung eines dunkelgefärbten Niederschlags begleitet, die Umsetzung aber derart, dass die electronegativen Gasbestandtheile sowohl im Niederschlag, wie in der Lösung enthalten sein können und zwar, das Vorhandensein von überschüssigem Silbersalz vorausgesetzt, in nachfolgender Gestalt und Vertheilung:

	Niederschlag:	Lösung:
Phosphorwasserstoff	met. Silber	Phosphorsäure
Arsenwasserstoff	met. Silber	Arsenige Säure
Antimonwasserstoff	Antimonsilber	—

Als Absorptionsgefäss dient der Kaliapparat *h*. Nach beendetem Versuch wird sein Inhalt in ein kleines Becherglas entleert und sodann der Filtration unterworfen. Der auf dem Filter verbleibende Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und sodann besonders untersucht. Das Filtrat bringt man in ein Kölbchen mit dichtschliessendem Korke, erwärmt gelinde, fügt unter zeitweiligem Schütteln Salzsäure hinzu, so lange als eine Trübung sichtbar wird, und vereinigt endlich das ausgeschiedene Chlorsilber durch anhaltendes Schütteln. Die auf solche Weise vom Silberüberschuss befreite Flüssigkeit unterwirft man, gleich dem Niederschlage, einer gesonderten Prüfung.

a. Phosphorwasserstoff.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, wird der in einem Gase enthaltene Phosphorwasserstoff beim Passiren einer Silberlösung unter Abscheidung von metallischem Silber in Phosphorsäure übergeführt, welche in Lösung geht. Das abgeschiedene Silber erscheint grau bis schwarzgrau und enthält, wenn man nicht verabsäumt, das Silbersalz im Ueberschuss anzuwenden, keinen oder nur Spuren von Phosphor. Vor dem Löthrohr schmilzt es demgemäss zu einem weissen ductilen Silberkorn, welches weder weissen Rauch giebt, noch die Kohle weiss beschlägt und sich beim Erwärmen mit Salpetersäure klar auflöst.

Um in dem vom Silberüberschuss befreiten Filtrat die Phosphorsäure nachzuweisen, hat man etwa darin enthaltenes

Arsen, (s. Arsenwasserstoff) zunächst durch Schwefelwasserstoffgas zu entfernen. Man versetzt hierauf einen Theil desselben mit einem Ueberschuss von Molybdänsäurelösung und lässt längere Zeit in gelinder, 40° nicht übersteigender Wärme stehen. Die Phosphorsäure scheidet sich dann in Gestalt eines feinpulvrigen, gelben Niederschlags ab.

Einen andren Theil der Flüssigkeit macht man ammoniakalisch und fügt Magnesiasolution zu. Das Vorhandensein von Phosphorsäure verräth sich durch Abscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlags von Ammonium-Magnesium-Phosphat. Da kleine Mengen des Niederschlags nur allmählig zur Abscheidung gelangen, so lässt man zweckmässig einige Zeit stehen.

b. Arsenwasserstoff.

Arsenwasserstoffgas verhält sich gegen eine Silberlösung insofern dem Phosphorwasserstoff ähnlich, als er daraus ebenfalls metallisches Silber fällt, welchem höchstens Spuren von Arsen anhaften. Der Niederschlag erscheint deshalb ebenfalls grau bis schwarzgrau, giebt, nach wiederholtem Auskochen mit Wasser, behufs Entfernung anhaftender arseniger Säure, vor dem Löthrohr auf Kohle ein weisses ductiles Silberkorn ohne weissen Rauch und Beschlag und löst sich klar in erwärmter Salpetersäure.

Das durch Salzsäure vom Silberüberschuss befreite Filtrat enthält das im Gase enthalten gewesene Arsen in Form von arseniger Säure. Durch Schwefelwasserstoff wird daraus ein gelber Niederschlag von Arsensulfür abgeschieden. Sind nur geringe Mengen arsenige Säure vorhanden, so verrathen sie sich zunächst nur durch eine Gelbfärbung der Flüssigkeit, gelangen aber beim längeren Stehen und namentlich durch gelindes Erwärmen allmählig zum Absitzen. Etwa vorhandene Phosphorsäure, von Phosphorwasserstoff herrührend, bleibt nach der Ausfällung des Arsens in Lösung.

Will man sich überzeugen, ob der erhaltene gelbe Niederschlag auch wirklich Schwefelarsen ist, was schon deshalb empfehlenswerth erscheint, als bei Gegenwart von Antimonwasserstoff leicht etwas Antimon mit in Lösung übergeht, so filtrirt man ihn ab, mengt ihn nach dem Trocknen mit gepulvertem Cyankalium und erhitzt das Gemenge in einem kleinen Glaskölbchen zum Glühen. Die Erhitzung muss anfänglich eine sehr gelinde sein, namentlich solange Wasser entweicht, welches man sorgfältig durch etwas zusammengedrehtes Filtrirpapier zu entfernen hat. Bei

Steigerung der Temperatur sublimirt Arsen in Gestalt eines schwarzen glänzenden Spiegels.

Man kann sich endlich zur Nachweisung eines Arsengehaltes im Filtrat des Marsh'schen Apparates bedienen, wie er in Fresenius, Anleitung zur qualit. Analyse, 13. Aufl. S. 188 abgebildet und beschrieben ist.

c. Antimonwasserstoff.

Da Antimonwasserstoff sich mit einer Lösung von Silbernitrat unter Bildung von unlöslichem Antimonsilber umsetzt, so ist das darin enthalten gewesene Antimon im Niederschlage zu suchen.

Der Niederschlag von Antimonsilber besitzt schwarze Farbe und schmilzt, vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, leicht zu einem grauem spröden Metallkorn, welches in der Oxydationsflamme weissen Rauch ausstösst und die Kohle weiss beschlägt. Gleichzeitig umgiebt sich das Korn mit einem Rande von gelblichem antimonsaurem Antimonoxyd. Bei fortgesetzter Erhitzung lässt sich das Antimon vollständig verflüchtigen, so dass zuletzt ein weisses ductiles Korn von reinem Silber übrig bleibt.

Diese Erscheinungen treten nicht immer so prägnant auf. Zuweilen wird die Sprödigkeit des Korns erst bei fortgesetztem Hämmern sichtbar, wobei es Kantenrisse erhält. Der Antimonrauch ist meist nur im Anfange des Erhitzens wahrzunehmen und der Beschlag tritt nicht immer ganz deutlich auf.

In erwärmter Salpetersäure ist das Antimonsilber leicht löslich, doch erscheint die Lösung weiss getrübt, da Antimonsäure zur Ausscheidung gelangt.

Um den durch Antimonwasserstoff in Silberlösungen entstandenen Niederschlag auf nassem Wege auf seinen Antimongehalt zu prüfen, kocht man ihn zunächst einige Male mit Wasser aus, wodurch ihm etwa anhaftende arsenige Säure entzogen wird. Darauf erhitzt man ihn mit einer Auflösung von Weinsäure zum Sieden und filtrirt. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und versetzt es dann mit Schwefelwasserstoffwasser, wodurch bei Gegenwart von Antimon ein orangerother Niederschlag abgeschieden wird.

Vierte Gruppe.

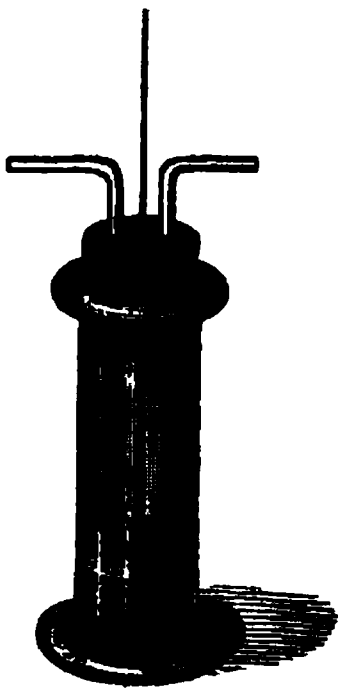
Sauerstoff.

Durch Pyrogallussäure in alkalischer Lösung absorbirbar.

Wenn in einem Gasgemenge Sauerstoff enthalten ist, so hat man denselben nicht allein nachzuweisen, sondern nach erfolgter Nachweisung auch vollkommen zu entfernen, geradeso, wie dies mit den Gliedern der früheren Gruppen geschah. Es lassen sich jedoch in diesem Falle beide Operationen nicht vereinigen und zwar aus naheliegenden Gründen. Ist doch die atmosphärische Luft ein sauerstoffhaltiges Gas, welches bei Beginn der Untersuchung sämmtliche Hohlräume der angewendeten Apparate erfüllt und welches deshalb beseitigt, verdrängt werden muss, bevor man das eigentliche Untersuchungsobject auf Sauerstoff prüfen kann. Ausserdem aber ist die schliessliche Entfernung sämmtlichen vorhandenen Sauerstoffs deshalb nöthig, weil seine Anwesenheit den weiteren Verlauf der Untersuchung stören würde.

Man schaltet deshalb behufs der Sauerstoffausmittlung zwei Gefässe ein. Das eine wird durch die Waschflasche *i* gebildet, deren Gasinhalt nach Verdrängung aller Luft der eigentlichen Prüfung auf Sauerstoff unterworfen wird; das zweite ist ein gewöhnlicher Kaliapparat *k*, welchen man mit einer sauerstoffabsorbirenden Flüssigkeit gefüllt hat, die zur Rückhaltung des im durchpassirenden Gase enthaltenen Sauerstoffs bestimmt ist.

Fig. 26.



Die Nachweisung des Sauerstoffs in Gasgemengen ist auf verschiedene Art versucht worden, ohne dass es sogleich gelungen wäre, ein empfindliches und dabei einfaches Verfahren für dieselbe auszumitteln. Zunächst bediente man sich des Phosphors, welcher ja bekanntlich in sauerstoffhaltiger Atmosphäre die characteristischen Nebel von phosphoriger Säure erzeugt. Das Arrangement dabei war folgendes:

Eine Waschflasche (Fig. 26) wurde durch einen 12 cm. hohen und 3 cm. weiten Glascylinder gebildet, der durch einen weichen Kautschukpropfen dicht verschlossen war. Durch diesen führten zwei Schenkelröhren, deren eine bis fast auf den Boden des Gefässes reichte, woselbst sie unter Wasser ausmündete. Sie diente

zur Zuführung des Gases, welches durch die zweite kurze Schenkelröhre seinen Abzug nahm. In einer dritten in der Mitte befindlichen Durchbohrung liess sich ein gefetteter Glasstab leicht, aber dabei dicht, auf- und niederschieben, an dessen unteres Ende man eine Phosphorkugel angeschmolzen hatte. Diese Kugel befand sich für gewöhnlich unter Wasser. Sobald man nun die Waschflasche mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt hatte, wurden die beiden Röhren durch Quetschhähne abgeschlossen und der Glasstab soweit emporgezogen, dass die Phosphorkugel über das Niveau des Wassers zu stehen kam. War in dem Gase Sauerstoff vorhanden, so zeigte sich, dass der Phosphor in Kurzem zu rauchen begann und die entstandene phosphorige Säure sich in weissen Nebeln zu Boden senkte. Nach beobachteter Reaction brauchte man die Phosphorkugel nur wieder niederzuschieben, so dass sie unter das Wasser tauchte und die Einrichtung war sogleich wieder für einen zweiten Versuch brauchbar. Auf diese Weise hätte man mit ein und derselben Phosphorkugel sehr viele Prüfungen auf Sauerstoff vornehmen können und nur das Wasser wäre zeitweilig zu erneuern gewesen.

Es zeigte sich indessen, dass dieses Verfahren durchaus nicht hinreichend empfindlich sei. So stark auch der Phosphor in reinem Sauerstoff, in Luft oder in Gasgemischen mit einem Sauerstoffgehalt bis zu 8 oder 10 Vol. Proc. herab rauchte, so auffällig nahm diese Erscheinung ab, wenn die Sauerstoffmenge eine geringere wurde. Man musste deshalb auf dieses Erkennungsmittel völlig verzichten.

Dagegen ward versucht, die ozonisirende Einwirkung des Phosphors auf Sauerstoff zu dessen Erkennung zu verwerthen. Man klemmte beim Aufsetzen des Propfens auf die Waschflasche einen Streifen feuchtes Jodkaliumstärkepapier zwischen diesen und den Hals des Gefässes, so dass derselbe in letzteres hineinreichte. Nach hinlänglichem Durchleiten des zu untersuchenden Gases wurden die Quetschhähne geschlossen und die Phosphorkugel emporgezogen. So liess man das Ganze einige Zeit, nach Befinden mehrere Stunden, stehen. Grössere Sauerstoffmengen verriethen sich hierbei ziemlich rasch durch Bläuung des Papierstreifens; auch bei geringem Sauerstoffgehalte trat diese allmählig ein, aber nicht unter allen Umständen. Während auf diese Weise z. B. in Kohlensäuregas ein sehr geringer Sauerstoffgehalt nachgewiesen werden konnte, versagte die Reaction vollständig, wenn man es mit brennbarem oder überhaupt oxydablen Gasarten zu thun hatte,

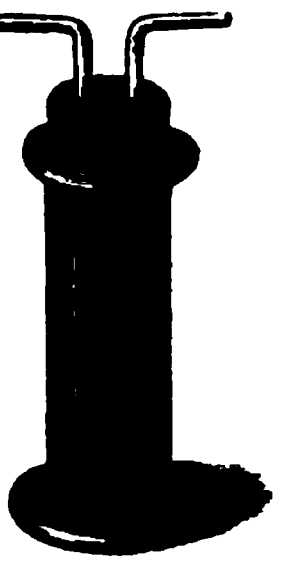
jedenfalls weil das gebildete Ozon sofort zu deren Oxydation verwendet wurde. So erfuhr in einem Gemenge von Leuchtgas mit Luft der Papierstreifen selbst während vierundzwanzig Stunden keine Bläuung. Mithin war auch diese Art des Nachweises zu verwerfen.

Dasselbe galt von der Anwendung von Zinkäthyl als Erkennungsmittel für Sauerstoff. Es wurde dieses sowohl in reinem Zustande, als in ätherischer Lösung, in dünne Glasröhrchen eingeschmolzen, verwendet, welche letztere man innerhalb der im Uebrigen leeren und trocknen Waschflasche zertrümmerte, nachdem diese mit dem zu untersuchenden Gasgemenge gefüllt worden war. In sauerstoffreichen Gasen gelangte das reine Zinkäthyl zu mitunter nicht ungefährlicher Entflammung, während die Lösung in Aether nur eine Auscheidung von weissem Zinkoxyd gab; letztere wurde aber auch durch die Anwesenheit der geringsten Spur Wasser bewirkt, was sehr leicht zu Irrthümern Anlass gab.

Nach verschiedenen anderen fehlgeschlagenen Versuchen stellte sich die nachfolgende Methode zur Erkennung des Sauerstoffs als eben so scharf wie einfach heraus:

Man tränkt Filtrirpapier mit einer concentrirten Lösung von reinem völlig eisenfreiem Manganchlorür und schneidet dasselbe nach dem Trocknen in Streifen. Auf den Boden einer kleinen Waschflasche giesst man sodann etwas Kalilauge unter Beobachtung der Vorsicht, dass die Wände nicht benetzt werden und klemmt dann beim Aufsetzen des Pfropfens einen Streifen des Manganchlorür-Papiers mit ein. (Fig. 27.) Dann füllt man das Gefäss mit dem zu untersuchenden Gase, und lässt, sobald man sicher ist, dass dieses alle Luft verdrängt hat, durch entsprechendes Neigen der Waschflasche den Papierstreifen sich mit Kalilauge vollsaugen. Es erfolgt nun auf der Papierfaser eine Ausscheidung von Manganhydroxydul, ohne dass im übrigen eine sichtbare Veränderung einträte. Das Papier bleibt auch dauernd weiss, sobald das Gas absolut sauerstofffrei war, aber schon Spuren von Sauerstoff rufen eine gelinde, grössere eine tiefe Bräunung hervor, wenn man das Gas eine Viertel- bis eine halbe Stunde auf das Papier einwirken lässt. Diese Reaction, welche natürlich durchweg dichte Verschlüsse voraussetzt, ist so empfindlich, dass es eine Zeit lang fast schien, als wäre es gar nicht möglich, ein sauerstofffreies

Fig. 27.



Gas darzustellen, denn fast immer trat eine, wenn auch sehr geringe Bräunung ein, wenn man z. B. Wasserstoffgas, aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte, oder Kohlensäure, erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf Marmor, selbst in langandauerndem Strome durch die Vorlage leitete und hierauf die Kalilauge mit dem Papier in Berührung brachte. Als man aber Stickstoffgas anwendete, welches vorher ein langes, glühendes, mit Kupferspähnen gefülltes Rohr passirt hatte, blieb der Papierstreifen stundenlang weiss, begann aber sich bald zu bräunen. wenn man eine sehr geringe Menge Luft zutreten liess.

Genügt mithin dieses Verfahren vollkommen, wenn es sich darum handelt, in einem Gase das Vorhandensein von Sauerstoff darzuthun, so erfordert es, wie bereits erwähnt wurde, der weitere Verlauf der Analyse, für die völlige Beseitigung dieses Sauerstoffs Sorge zu tragen. Hierzu dient der Kaliapparat *k*. Man bringt in denselben ohngefähr 1 g. Pyrogallussäure, die man in möglichst wenig heissem Wasser gelöst hatte, und vervollständigt die Füllung des Kaliapparates mit concentrirter Kalilauge, wobei sich beide Flüssigkeiten hinlänglich mischen. Das Gas muss in langsamem Strome durchpassiren, damit man vollkommener Absorption sicher ist; sollte es sich indessen einmal ereignen, dass etwas Sauerstoff mit den übrigen Gasen entwiche, so wird dieser später vom Kupferchlorür (Gruppe V.) sicher zurückgehalten.

Fünfte Gruppe.

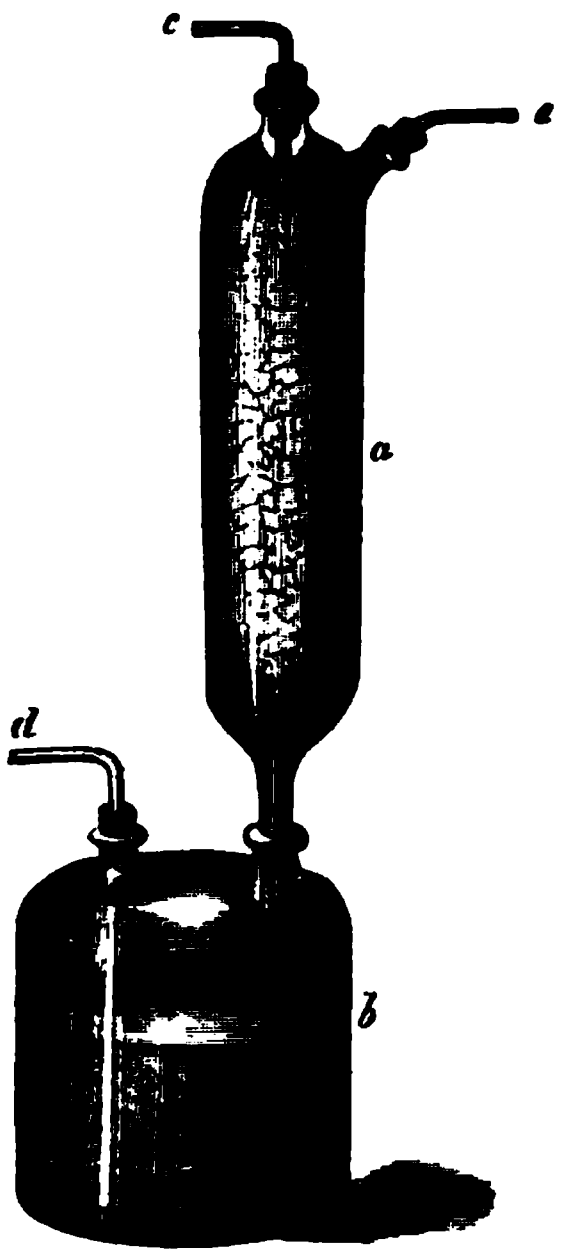
Kohlenoxyd.

Durch Kupferchlorür in salzsaurer Lösung absorbirbar.

So leicht reines Kohlenoxydgas von einer Kupferchlorürlösung aufgenommen wird, so schwierig vollzieht sich die Absorption, wenn dasselbe durch andre Gasarten stark verdünnt ist. Der Gasstrom führt dann sehr leicht geringe Kohlenoxydmengen mit sich fort und zwar ganz besonders dann, wenn er die Flüssigkeitssäule eines Kaliapparates, oder irgend eines ähnlichen Absorptionsgefässes zu passiren hat. Dagegen erfolgt eine vollständige Aufnahme des Gases, wenn man ein poröses, säurefestes Material, z. B. Bimsstein, mit der Kupferchlorürlösung durchtränkt und mit

diesem die Absorptionsgefässe füllt. Man giebt letzteren die S. 25 beschriebene und in Fig. 28 abgebildete Construction.

Fig. 28.



Den gemachten Erfahrungen gemäss, genügt es unter allen Umständen, für die Rückhaltung des Kohlenoxydgases im Ganzen drei Absorptionsapparate anzuwenden. Der erste, *l*, ist ein gewöhnlicher Kaliapparat, der bei jedem neuen Versuche mit frischer Kupferchlorürlösung beschickt werden muss; die beiden anderen, denen man die vorerwähnte Einrichtung giebt, *m* und *n*, sind ständige Absorptionsgefässe, die keinen andren Zweck haben, als den, die letzten Reste des Kohlenoxyds zurückzuhalten, die deshalb sehr lange brauchbar bleiben und nur zeitweilig frisch beschickt zu werden brauchen. Man legt in dieselben einige Kupferblechschnitzel und erhitzt ihren Flüssigkeitsinhalt von Zeit zu Zeit einmal zum beginnenden Sieden, um ihn vom aufgenommenen Kohlenoxyd zu befreien, worauf er in die Flaschen zurückgegossen wird. Diese Erhitzung wird am Besten in einem Kolben im Wasserbade vorgenommen.

Sämmtliche Absorptionsgefässe werden mit einer gesättigten Auflösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure beschickt; das Gas selbst lässt man in langsamem Strome, Blase um Blase, hindurchpassiren.

Nach beendigter Operation unterwirft man die im Kaliapparate *l* befindliche Flüssigkeit der Untersuchung auf Kohlenoxyd. Man bringt einige Kubikcentimeter derselben in eine Probirröhre, verdünnt sie mit dem fünf- bis sechsfachen Volumen Wasser und fügt wenige Tropfen Natrium-Palladiumchlorür hinzu. Sobald die geringste Menge Kohlenoxyd vorhanden ist, bildet sich eine tiefschwarze Wolke von feinzertheiltem Palladium. An die beim Verdünnen eintretende Ausscheidung von Kupferchlorür braucht man sich dabei nicht zu kehren. Die Reaction ist trotz derselben auf's Schärfste wahrzunehmen. Beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft löst sich das feinzertheilte Palladium allmählig wieder auf.

Sechste Gruppe.

Stickoxyd.

Durch Eisenoxydullösungen absorbirbar.

Für die Nachweisung und gleichzeitige Zurückhaltung von Stickoxydgas genügt in den meisten Fällen ein einziges Gefäss, der Kaliapparat *o*. Man füllt denselben mit einer concentrirten Auflösung von Eisenvitriol oder Eisenchlorür, welche beide das Stickoxyd äusserst leicht aufnehmen und sich dabei characteristisch braun färben. Bei grösseren Stickoxydmengen ist diese Färbung eine so intensive, dass die Flüssigkeit fast tintenschwarz nnd dabei undurchsichtig wird.

Wenn ein stickoxydhaltiges Gasgemenge in den Kaliapparat tritt, so wird, da dieser anfänglich noch Luft enthält, eine partielle Oxydation des Stickoxyds zu Untersalpetersäure eintreten Der Ausfall kann jedoch hierdurch nicht verändert werden, da bekanntlich Untersalpetersäure, wie salpetrige Säure, in Eisenoxydullösungen dieselbe Reaction hervorrufen, wie das Stickoxyd.

Bei Gegenwart von viel Stickoxyd kann es sich empfehlen, hinter dem Kaliapparate *o* noch ein mit Eisenvitriollösung beschicktes Standgefäss einzuschalten, wie es bei der Absorption des Kohlenoxyds Anwendung findet.

Siebente Gruppe.

Stickoxydul, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff (Grubengas, Aethylen, Acetylen,) **Kohlenoxysulfid, Stickstoff.**

Durch Flüssigkeiten nicht oder wenig absorbirbar.

Während die Gruppen I bis VI alle Gase umfassten, für welche geeignete Lösungsmittel existiren und die man deshalb der Reihe nach durch Absorption abzuscheiden vermochte, wird die siebente Gruppe von denjenigen Gasen gebildet, deren Löslichkeit in Flüssigkeiten — die mechanische, wie die chemische — eine relativ geringe ist und welche man deshalb, wenigstens der Mehrzahl nach, behufs ihrer Nachweisung in lösbare und reactionsfähige Verbindungen überführen muss.

Sobald eine hinlängliche Menge dieser Gase sich in dem Gefässe *A*, welches bisher als Aspirator wirkte, angesammelt

Fig. 29.

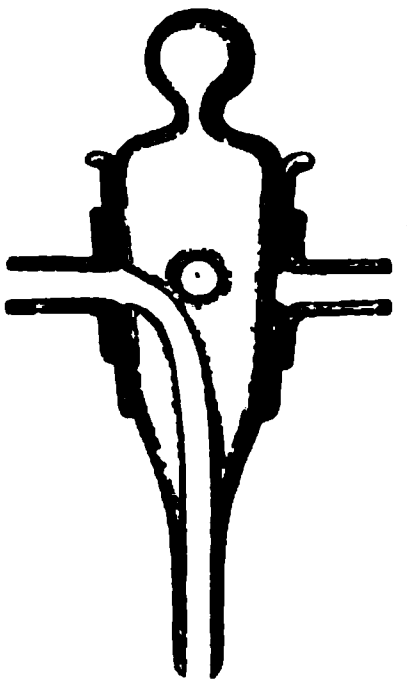
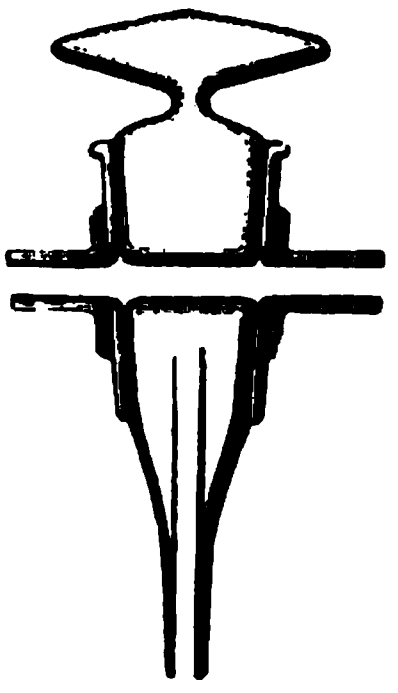


Fig. 30.



hat, schliesst man die Hähne *a* und *c*, öffnet aber dafür *d* vollständig, *b* dagegen eben so weit, dass zunächst das noch im Rohre stehende Wasser durch den Hahnschlüssel ausfliesst (Fig. 29), nach einer weiteren Drehung des Hahns aber (Fig. 30) das Gas selbst in langsamem Strome nach dem rechtsgelegenen Theil des Apparates übertritt. Es passirt Blase um Blase zunächst den Kaliapparat *p*, welcher mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, und in welchem es hinlängliche Trocknung erfährt.

a. Stickoxydul.

Das getrocknete Gas tritt hieraut in kleines Rohr *q* aus strengflüssigem Glase über, in dessen Mitte sich ein lockrer Pfropfen von feinzertheilter, leicht entzündlicher Kohle befindet, wie man solche leicht durch Ausglühen von sog. Zünd- oder Feuerschwamm in einem Strome von Wasserstoffgas erhält. Diese Kohle muss, da sie sehr geneigt ist, gasförmige Körper, somit also auch den Sauerstoff der Luft, in sich zu verdichten, kurz vor Einschaltung der Röhre noch einmal, und zwar am besten, in dieser selbst, ausgeglüht werden, wobei man wiederum einen indifferenten Gasstrom (Wasserstoff oder Stickstoff) darüberleitet. Um überflüssige Korkverschlüsse nach Möglichkeit zu umgehen, zieht man das Röhrchen nach dem Einbringen der Kohle an beiden Enden etwas aus und giebt diesen damit eine Verjüngung, welche gestattet, es durch einfaches Ueberschieben von Kautschukrohr mit den nach links und rechts gelegenen Theilen des Apparates zu verbinden. Es ist in solchem Zustande für mehrere Versuche brauchbar.

Sobald der nachdrängende Gasstrom das Rohr *q* vollständig erfüllt hat, beginnt man mit Hülfe eines einfachen Brenners die Stelle zu erhitzen, an welcher die schwammige Kohle sich befindet. Diese entzieht dann sofort und schon bei ziemlich niedriger Temperatur dem hindurchströmenden Stickoxydul den Sauerstoff und bildet dadurch Kohlensäure, welche sammt den übrigen Gasen und dem freigewordenen Stickstoff nach der Waschflasche *r* übertritt. Man giesst jetzt durch das an dieser angebrachte Trichterrohr verdünntes, klares Barytwasser ein; sobald dieses sich trübt, ist die Kohlensäurebildung und damit das Vorhandensein von Stickoxydul nachgewiesen.

Um der Beseitigung sämmtlicher entstandener Kohlensäure sicher zu sein, lässt man die Waschflasche in das mit Aetzkalistücken gefüllte Rohr *s* ausmünden, worin das Gas gleichzeitig eine Trocknung erfährt. Diese Trocknung wird vervollständigt in dem Kaliapparat *t*, welcher wiederum mit concentrirter Schwefelsäure beschickt wird.

Die jetzt noch vorhandenen Gase sind, mit Ausnahme des Stickstoffs, sämmtlich brennbar und werden denn auch durch Verbrennung in leicht erkennbare Verbindungen übergeführt.

Die Verbrennung erfolgt ganz nach Art der Elementaranalyse. Ein Rohr *u* aus schwerschmelzbarem Glase von ohngefähr einem halben Meter Länge wird mit körnigem Kupferoxyd gefüllt und dessen Herausfallen durch Einschieben von Asbestpfropfen von beiden Seiten verhindert. Jedes Rohrende verschliesst man mit einem dichten Pfropfen, in dessen Bohrung ein enges Glasrohr eingesetzt ist, über welches die zur Verbindung erforderlichen Kautschukschläuche geschoben werden. Die solchergestalt vorgerichtete Röhre beschlägt man äusserlich mit Thon und Chamotte, drückt zwei übereinandergreifende Rinnen aus Messingblech von oben und unten an, umwickelt diese mit ausgeglühtem Messingdraht und überstreicht sie auch äusserlich mit Thonbrei. Hierauf wird die Röhre langsam getrocknet und zuletzt in den Verbrennungsofen gelegt und zum Glühen erhitzt, während aus einem Gasometer ein trockner Strom von atmosphärischer Luft darübergeleitet wird, welche alle dem Kupferoxyd anhaftende Feuchtigkeit entfernt. Dieses Ausglühen muss kurz vor Beginn der Untersuchung vorgenommen werden; zur Erhitzung der Röhre genügt ein kleiner Verbrennungsofen mit 12 bis 15 Brennern.

Man lässt jetzt in das auf Rothgluth erhitzte Verbrennungsrohr *u* das zu untersuchende Gas in langsamem Strome eintreten, indem man dasselbe mit dem Kaliapparat *t* verbindet. Es verwandeln sich dann beim Passiren durch die erhitzte Kupferoxydschicht

Wasserstoff in Wasser,
Kohlenwasserstoff in Wasser und Kohlensäure,
Kohlenoxysulfid in Kohlensäure und schweflige Säure,
Stickstoff bleibt unverändert.

Die auf solche Weise entstandenen Oxydationsproducte sind es nun, welche das Vorhandensein der verschiedenen Gase zur Wahrnehmung bringen, indem man sie der Reihe nach in nachstehend zu schildernder Weise auffängt und prüft.

b. **Wasserstoff.**

Nach erfolgter Oxydation treten die Gase zunächst in das leere, vollkommen trockne Glasrohr *v* über, welches zweckmässig durch eine ungefüllte Chlorcalciumröhre gebildet wird, die man mit ihrem verjüngten Ende gleich in den Korkverschluss des Verbrennungsrohr's einschiebt. Sobald die Innenwandung sich mit einem Hauche von Wassertröpfchen beschlägt, ist man sicher, dass das untersuchte Gasgemenge wasserstoffhaltig war. Doch kann dieser Wasserstoff ebensowohl im freien Zustande, als in Gestalt von Kohlenwasserstoffgas darin auftreten. Ob das Eine oder das Andere der Fall ist, erkennt man aus der nachfolgenden Untersuchung des Gases auf Kohlensäure; fehlt diese, so war nur Wasserstoff anwesend, lässt sie sich dagegen nachweisen, so musste der Wasserstoff ganz oder theilweise mit Kohlenstoff verbunden gewesen sein.

c. **Kohlenwasserstoffgas.**

(Grubengas, Aethylen, Acetylen.)

Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe, welche die Technik liefert, sind fast durchgängig Gemenge von Grubengas und Aethylen, in welchen, wenn auch in untergeordneter Menge, zuweilen Acetylen auftritt, abgesehen von den condensirbaren Kohlenwasserstoffen, die hier nicht in Betracht kommen können. Es dienen diese Gase ausschliesslich zu Leucht- und Heizzwecken und ihre Leuchtkraft, wie ihr Heizeffect sind abhängig von dem Verhältniss, in welchem Wasserstoff und Kohlenstoff darin zu einander stehen. In Anbetracht dessen dürfte es — vorläufig wenigstens — genügen, in einem Gasgemisch das Vorhandensein von Kohlenwasser-

stoffen überhaupt nachzuweisen, alles Uebrige aber der quantitativen Analyse zu überlassen. Der Gang der Untersuchung wird auf diese Weise wesentlich vereinfacht, denn wenn wir auch Absorptionsmittel für manche Kohlenwasserstoffe besitzen, so ist doch ihre Anwendung entweder unbequem, oder ihre Wirksamkeit unzulänglich, oder endlich sie ist mit der Entwicklung andrer Gase verbunden, die auf's Neue beseitigt werden müssen und dadurch Veranlassung geben, ein neues Glied in den ohnehin umfänglichen Absorptionsapparat einzuschalten.

Beschränkt man sich auf den Nachweis gasförmiger Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen, so gestaltet sich die Untersuchung sehr einfach. Denn, welches die Constitution jener Verbindungen auch immer sein möge, sie werden, während sie das im Rohr *a* befindliche glühende Kupferoxyd passiren, sämmtlich zu Wasser und Kohlensäure verbrannt und es sind somit diese Oxydationsproducte characterisch für ihre Anwesenheit in dem untersuchten Gase. Das gebildete Wasser gelangt zunächst im Rohre *r* zur Verdichtung und verräth sich durch einen Thaubeschlag; die Kohlensäure aber tritt in die Waschflasche *w* über, durch deren Trichterrohr man etwas verdünntes Barytwasser eingiesst, sobald der Versuch im Gange ist. Eine eintretende Trübung zeigt dann an, dass Kohlensäure gebildet worden sei.

Sollte sich ergeben, dass das zur Verbrennung gelangende Gas vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen besteht, derart also, dass

man es zu entzünden vermag, so giebt die Leuchtkraft der Flamme ein wenigstens ohngefähres Anhalten für seine Beschaffenheit. Man führt zunächst die Untersuchung zu Ende, belässt aber in dem Gefässe *A* einen kleinen Gasrest. Man lässt sodann durch den Hahn *b* etwas Gas austreten und führt es durch ein mit Drahtnetzscheiben gefülltes Röhrchen nach einem kleinen Schnittbrenner. (Fig. 31.) Je nachdem die Flamme mehr oder minder leuchtet, wird man es mit einem kohlenstoffreicheren oder kohlenstoffärmeren Gase zu thun haben, doch muss ganz besonders darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Gegenwart von viel Wasserstoff oder Stickstoff eine vollkommene Entleuchtung selbst der Flamme des Aethylengases herbeizuführen im Stande ist.

d. Kohlenoxysulfid.

Das Kohlenoxysulfid ist den Gliedern der siebenten Gruppe angereiht worden, obwohl es streng genommen nicht dahin gehört. Aber ebensowenig liess es sich in einer anderen Gruppe unterbringen, noch sind seine Eigenschaften derart, dass man es als Vertreter einer selbständigen Gruppe hätte hinstellen können.

Das Kohlenoxysulfid wird von den verschiedenartigsten Flüssigkeiten aufgenommen, wobei es in ihnen chemische Reactionen hervorbringt; aber die Aufnahme ist eine so langsame und unvollständige, dass es schlechterdings nicht gelingt, dieses Gas auf dem Wege der Absorption zu beseitigen. Dazu kommt, dass man es nur schwierig rein darstellen kann und dass es sich leicht wieder zersetzt, ein Umstand, durch den das Studium seines Verhaltens ausserordentlich erschwert wird.

Wenn das Kohlenoxysulfid an dieser Stelle mit berücksichtigt und somit in die Reihe der Industrie-Gase aufgenommen wurde, so geschah dies namentlich deshalb, weil dieses Gas zweifellos bei mehreren chemischen Grossprocessen eine wichtige bis jetzt nicht näher gekannte Rolle spielt, und in der hierdurch gerechtfertigten Absicht, die Aufmerksamkeit der technischen Chemiker auf dasselbe zu lenken. (Vergl. p. 87.)

Das Kohlenoxysulfid wird ebensowohl durch Kalilauge, als durch Silberlösung, als durch Kupferchlorür und andre Metallsalzlösungen absorbirt und es müsste deshalb, falls es in einem Gasgemenge vorhanden, schon auf seinem Wege durch die den Gruppen I. bis VI. angehörigen Absorptionsapparate zurückgehalten werden. In gewissem Grade ist dies auch der Fall, aber die Rückhaltung ist eine so unvollkommene, dass man selbst bei Ein-

schaltung einer ganzen Reihe von Kaliapparaten, die mit den erwähnten Flüssigkeiten gefüllt sind, an der Austrittsstelle das Kohlenoxysulfid jederzeit und noch immer in reichlicher Menge wiederfindet. Demgemäss gesellt es sich auch in der Hauptsache den Gasen der siebenten Gruppe bei. Unterwirft man es nun mit diesen der Verbrennung, indem man es durch eine mit Kupferoxyd gefüllte, glühende Röhre leitet, so wird es vollständig zu Kohlensäure und schwefliger Säure oxydirt, welche beide von dem in der Waschflasche *w* enthaltenen Barytwasser aufgenommen werden. Man hat dieses deshalb nach Beendigung des Versuchs nur auf einen Gehalt an schwefliger Säure zu untersuchen (s. diese) und kann, wenn solche sich vorfindet, mit Sicherheit annehmen, dass in dem untersuchten Gasgemenge Kohlenoxysulfid vorhanden gewesen war.

Das aus der Waschflasche *w* austretende Gas führt man durch den Kaliapparat *x*, welcher mit Kalilauge gefüllt ist, die den Rest der Kohlensäure und schwefligen Säure, welcher vom Barytwasser etwa nicht zurückgehalten wurde, aufnimmt und unschädlich macht.

e. Stickstoff.

Wenn sich jetzt das Auftreten eines Gases überhaupt noch bemerklich macht, so kann dasselbe nur aus Stickstoff bestehen. Man führt es in solchem Falle durch ein Gasleitungsrohr nach einer kleinen pneumatischen Wanne und fängt es in einem Cylinder *y* über Wasser auf. Durch das Einsenken eines glimmenden Spahns, welcher sofort verlöschen muss, kann man sich noch besonders überzeugen, dass der aufgesammelte Gasrest wirklich Stickstoff ist.

Alphabetisches Sachregister.

A.

Seite

Absaugen von Gasproben aus Bleikammern 13
— — — — heissen Räumen 16
— — — — Rauchcanälen 12
— — — — Schornsteinen 14
— russiger Gase 14
— theeriger Gase 15
Absorptionsgefässe 24
— für Kohlenoxydgas 25
Acetylen 108
— Eigenschaften 108
— Erkennung 109
— Löslichkeit 109
— Nachweisung 153
— Zersetzungen und Umwandlungen 108
Acetylenchlorid 109
Aethylen 105
— Eigenschaften 105
— Erkennung 107
— Löslichkeit 107
— Nachweisung 153
— Zersetzungen und Umwandlungen 105
Aethylenchlorid 106
Aetzkali, als Reagens 32
Aetznatron, als Reagens 32
Alkalische Bleilösung 38
Aluminium, als Reagens 35
Ammoniak 44
— als Reagens 33
— Eigenschaften 44
— Erkennung 46
— Löslichkeit 46

Seite

Ammoniak.
— Nachweisung 132
— Zersetzungen und Umwandlungen 44
Ammoniakflüssigkeit 46
Antimonflecken 80
Antimonspiegel 80
Antimonwasserstoff 80
— Eigenschaften 80
— Erkennung 81
— Löslichkeit 81
— Nachweisung 144
— Zersetzungen und Umwandlungen . . . 80
Apparat zur Gasanalyse 11
Arsenflecken 78
Arsenprobe, Marsh'sche 78
Arsenspiegel 78
Arsenwasserstoff 77
— Eigenschaften 77
— Erkennung 79
— Löslichkeit 79
— Nachweisung 143
— Zersetzungen und Umwandlungen . . . 77
Aspiratoren 17
Aufbewahrungsgefässe für Gase 20

B.

Ballon aus Kautschuk 20
Bariumhydroxyd, als Reagens 34
Barytwasser 34
Berthelot's Verbindung 89
Blausäure 59
— wässerige 59
Blei, essigsaures, als Reagens 37
Bleilösung, alkalische 38
Bleipapier 40
Bleizucker 37
Brennbarkeit der Gase 124

C.

Calciumhydroxyd, als Reagens 34
Chlor 51

Seite

Chlor.
— Eigenschaften 51
— Erkennung 53
— Löslichkeit 52
— Nachweisung 135
Chlorbarium, als Reagens 36
Chlorcalcium 36
Chlorcalciumrohr 27
Chlorhydrat 53
Chlorkalium, als Reagens 35
Chlorknallgas 101
Chlorwasser 53
Chlorwasserstoff 53
— Eigenschaften 53
— Erkennung 55
— Löslichkeit 54
— Nachweisung 136
— Zersetzungen und Umwandlungen . . . 53
Chlorwasserstoffsäure, als Reagens 31
— wässrige 54
Combustion 82
Contactsubstanzen 68
Curcumapapier 39
Cyan 56
— Eigenschaften 56
— Löslichkeit 57
— Nachweisung 136
— Zersetzungen und Umwandlungen 56
Cyankalium, als Reagens 36
Cyanwasserstoff 57
— Eigenschaften 57
— Erkennung 59
— Löslichkeit 59
— Nachweisung 137
— Zersetzungen und Umwandlungen . . . 58
Cyanwasserstoffsäure 57
— wässrige 59

D.

Dissociation 57
Dreiwegehahn 23

E.

Seite
Eisenchlorid, als Reagens 37
Eisenvitriol, als Reagens 37
Elaylgas 105
Entleuchtung der Flamme 108
Essigsaures Blei, als Reagens 37

F.

Farbe der Gase 121
Ferrosulfat, als Reagens 37
Filtration der Gase 15
Flamme, Entleuchtung derselben 108
— Leuchtkraft derselben 155
Flasche, tubulirte, zum Aufsammeln der Gase 22
Fluorsilicium 65
— Eigenschaften 65
— Entstehung bei Schmelzprocessen . . . 140
— Erkennung 66
— Löslichkeit 65
— Nachweisung 139
— Zersetzungen und Umwandlungen . . . 65

G.

Gase, Eigenschaften und Reactionen 43
— Eintheilung in Gruppen 43, 128
— Filtration derselben 15
Gasometer aus Glas 21
— ohne schädlichen Raum 22
Gasproben, Absaugen derselben aus Bleikammern . . . 13
— — — — heissen Räumen . . . 16
— — — — Rauchcanälen . . . 12
— — — — Schornsteinen . . . 14
Geruch der Gase 121
Glasgasometer 21
Glaswolle zum Filtriren der Gase 15
Grubengas 103
— Eigenschaften 103
— Erkennung 105
— Löslichkeit 104
— Nachweisung 153
— Zersetzungen und Umwandlungen 103

H.

Seite
Hahn mit drei Wegen 23
Hakenstativ für Kaliapparate 24

I.

Industriegase 117

J.

Jodkalium, als Reagens 35
Jodkaliumstärkelösung 35
Jodkaliumstärkepapier 40
Jodlösung, als Reagens 31

K.

Kaliapparat 24
Kalilauge 32
— Aufbewahrung derselben 135
Kalium, übermangansaures, als Reagens 36
Kaliumhydroxyd, als Reagens 32
Kautschukballon 20
Kieselfluorwasserstoffsäure 65
Knallgas 101
Knallgasgebläse 101
Kohle, feinzertheilte 41
Königswasser 55
Kohlenoxyd 85
— Eigenschaften 85
— Erkennung 91
— Löslichkeit 88
— Nachweisung 148
— Zersetzungen und Umwandlungen 85
Kohlenoxysulfid 110
— Eigenschaften 110
— Erkennung 113
— Löslichkeit 112
— Nachweisung 155
— Verbrennung durch Kupferoxyd . . . 150
— Zersetzungen und Umwandlungen . . . 110
Kohlensäure 71
— Eigenschaften 71
— Erkennung 73

Seite

Kohlensäure.
— Löslichkeit 72
— Nachweisung 141
— Zersetzungen und Umwandlungen 72
Kohlenwasserstoff, Nachweisung 153
— Verbrennung durch Kupferoxyd . . . 152
Kohlenwasserstoffgas, leichtes 103
— schweres 105
Kupferchlorür, als Reagens 38
Kupferoxyd zu Verbrennungen 42

L.

Lachgas 96
Lackmuspapier 39
Leuchtkraft der Flamme 155
Lustgas 96

M.

Magnesiumsolution 37
Manganchlorür 37
Manganchlorürpapier 40
Marsh'sche Arsenprobe 78
Metallspiegel, polirter 27
Molybdänsäure, als Reagens 31

N.

Natriumhydroxyd, als Reagens 32
Natriumpalladiumchlorür, als Reagens 39
Natronkalk 33
Nessler's Reagens 39
Nitroprussidnatrium, als Reagens 36
Nitrose Schwefelsäure 48
Nitrosylsalze 98

O.

Occlusion 99
Oelbildendes Gas 105
Oxydation 82

P.

Phosphorsalz, als Reagens 41
Phosphorwasserstoff 74

Seite

Phosphorwasserstoff.
— Eigenschaften 74
— Erkennung 77
— Löslichkeit 76
— Nachweisung 142
— Zersetzungen und Umwandlungen . . 74
Phosphorwasserstoffgas, selbstentzündliches 74
Pyrogallussäure, als Reagens 32

Q.

Quecksilber, als Reagens 34

R.

Reactionen der Gase 122
Reagenspapiere 39
Reagentien 29

S.

Säuerlinge 73
Salmiaknebel 55
Salpetersäure, als Reagens 31
Salpetersalzsäure 55
Salpetersaures Silber, als Reagens 39
Salpetrige Säure 46
— — Eigenschaften 46
— — Erkennung 48
— — Löslichkeit 47
— — Nachweisung 132
— — Zersetzungen und Umwandlungen . . . 47
Salzsäure, als Reagens 31
— wässrige 54
Salzsäuregas 53
Sammelgefäss ohne schädlichen Raum 22
Sauerstoff 82
— Eigenschaften 82
— Erkennung 84
— Löslichkeit 83
— Nachweisung 145
Sauerwasser 73
Saugpumpe für Gase aus Glas 18
— — — — Kautschuk 20

Seite

Saugrohr aus Glas 12
— — Metall 15
— — Porzellan 14
— — unglasirtem Thon 15
— mit Filtrirvorrichtung 15
— — Kühlvorrichtung 14
— — Schlitz 11
— — Wasserkühlung 16
Schlagwetter 103
Schlitzrohr zum Absaugen der Gase 12
Schutzrohr für explosive Gase 27
Schwaden, feurige 103
Schwefelammonium, als Reagens 34
Schwefelkohlenstoff, Auffindung desselben in Gasgemengen . 113
Schwefelsäure, als Reagens 30
— nitrose 48
Schwefelwasserstoff 60
— als Reagens 31
— Eigenschaften 60
— Erkennung 64
— Löslichkeit 64
— Nachweisung 137
— neben schwefliger Säure 138
— Zersetzungen und Umwandlungen . . 60
Schwefelwasserstoffwasser 64
— als Reagens 31
Schweflige Säure 66
— — Eigenschaften 66
— — Erkennung 71
— — Löslichkeit 70
— — Nachweisung 141
— — neben Schwefelwasserstoff 138
— — wässrige 70
— — Wirkung derselben auf die Vegetation . . 66
— — Zersetzungen und Umwandlungen . . . 67
Schwefligsäurehydrat 70
Silber, salpetersaures, als Reagens 39
Spiegel aus polirtem Metall 27
Spratzen des Silbers 83
Sprengkohle 41
Stativ für Kaliapparate 24

Seite

Stärkelösung 40
Stickoxyd 91
— Eigenschaften 91
— Erkennung 95
— Löslichkeit 95
— Nachweisung 148
— Zersetzungen und Umwandlungen 91
Stickoxydul 96
— Eigenschaften 96
— Erkennung 95
— Löslichkeit 98
— Nachweisung 151
— Zersetzungen und Umwandlungen 97
Stickstoff 114
— Eigenschaften 114
— Erkennung 116
— Löslichkeit 116
— Nachweisung 156
Stickstoffoxyd 91
Stickstoffoxydul 96
Sumpfgas 103

T.

Thaubeschlag durch wasserstoffhaltige Flammen . . . 127

U.

Uebermangansaures Kalium, als Reagens 36
Untersalpetersäure 49
— Eigenschaften 49
— Erkennung 50
— Löslichkeit 50
— Nachweisung 133
— Zersetzungen und Umwandlungen . . . 49

V.

Ventilpumpe aus Kautschuk 20
Verbrennung 82
— der Gase durch Kupferoxyd 152
Verbrennungsofen 27
Verbrennungsrohr 27
Vorprüfung 120

W.

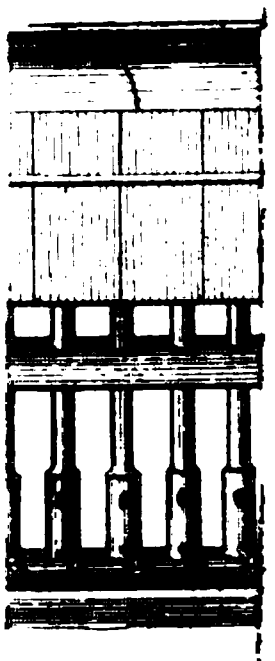
	Seite
Waschflaschen	26
Wasser, ausgekochtes	30
— destillirtes	29
Wasserstoff	99
— Eigenschaften	99
— Einschliessung durch Metalle	99
— Erkennung	103
— Löslichkeit	102
— Nachweisung	153
— Occlusion	99
— Verbrennung durch Kupferoxyd	152
Weinsäure, als Reagens	31
Wetter, schlagende	103

Z.

Zink, als Reagens	34

Druck von E. Mauckisch in Freiberg.

ie.



Anleitung

zur

chemischen Untersuchung

der

Industrie-Gase.

Holzschnitt, Lithographie und Druck von F. A. Brockhaus in Leipzig.

ANLEITUNG

ZUR

CHEMISCHEN UNTERSUCHUNG

DER

INDUSTRIE-GASE.

VON

Dr. CLEMENS WINKLER,

BERGRATH, PROFESSOR DER CHEMIE AN DER K. S. BERGACADEMIE FREIBERG.

ZWEITE ABTHEILUNG:

QUANTITATIVE ANALYSE.

MIT VIELEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

FREIBERG,

J. G. ENGELHARDT'SCHE BUCHHANDLUNG (M. ISENSEE).

1877.

1878, June 4.
(Wabash Fund.
(Health. Life.)

1880, Vol. 12.
(II. 2.)

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen bleibt vorbehalten.

Vorwort.

Das Buch, dessen zweite, im Jahre 1877 begonnene Abtheilung mit der vorliegenden Lieferung ihren Abschluss findet, verdankt seine Entstehung einem Bedürfniss, dessen Vorhandensein von Jedermann zugestanden werden wird, dem je die Leitung eines hüttenmännischen oder chemischen Fabrikbetriebes obgelegen hat. Einen sprechenden Beweis hierfür bildet die Thatsache, dass schon vom Erscheinen der ersten Lieferung ab die practische Ausübung der technischen Gasanalyse ganz ausserordentliche Ausdehnung erfahren, letztere selbst aber einen hochwillkommenen und wichtigen Zuwachs an guten, einfachen Methoden erhalten hat, Und doch brachte jene erste Lieferung des Neuen und Originellen verhältnissmässig wenig, denn ihr Zweck bestand im Wesentlichen in der Wiedergabe, Ordnung und Ergänzung des bereits Vorhandenen, wie es im Laufe der Zeit verstreut und vereinzelt in Werken und Zeitschriften aller Art niedergelegt worden war. Das, was der Titel des Buchs versprach, eine Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, enthielt sie noch nicht, sondern sie beschäftigte sich einzig mit der Beschreibung und Handhabung der damals bekannten Apparate zur Ausführung technischer Gasuntersuchungen.

Die vorliegende Schlusslieferung nun, welche ich hiermit dem Publikum übergebe, behandelt den wichtigeren Theil der Aufgabe, die ich mir gestellt hatte; sie umfasst die Methoden, deren man sich bei der Bestimmung der verschiedenen hier in Frage kommenden Gase, sowie bei der Analyse von Gasgemengen zu bedienen hat, und giebt gleichzeitig Fingerzeige für deren practische Anwendung. Ausserdem bringt dieselbe einen Nachtrag zu dem früher bereits abgeschlossenen ersten Abschnitt, welcher,

soweit sie die Operationen und Apparate betreffen, alle Neuerungen umfassen dürfte, die sich innerhalb der letzten beiden Jahre auf dem Gebiete der technischen Gasanalyse vollzogen haben. Nur auf solche Weise war es möglich, den seit dem Erscheinen der ersten Lieferung gemachten Fortschritten gebührend Rechnung zu tragen, und wenn dadurch die Uebersichtlichkeit des Inhalts etwas beeinträchtigt worden sein sollte, so ist dieser Mangel durch die Beigabe eines ausführlichen Registers wieder ausgeglichen worden.

Die im dritten Abschnitt mitgetheilten Untersuchungsmethoden sind, soweit sie nicht schon als bewährt galten, mit einigen wenigen Ausnahmen sämmtlich von mir durchgeprüft worden, und ich kann deshalb annehmen, dass sie im Allgemeinen ihren Zweck erfüllen werden. Dass viele derselben verbesserungsfähig, ja verbesserungsbedürftig sind, steht jedoch dabei ausser allem Zweifel, aber es wird mir dies in Anbetracht des Umstandes, dass es sich hier um die erste Bearbeitung eines neuen, noch in der Entwickelung begriffenen Zweiges der analytischen Chemie handelte, gewiss gern verziehen worden.

Nach vielen Seiten hin habe ich Dank zu spenden für die Unterstützung, die mir von Männern der Wissenschaft und der Praxis in entgegenkommendster Weise zu Theil geworden ist; in erster Linie gebührt diese Danksagung auch meinem verehrten Freunde, Herrn Markscheider Oscar Choulant hierselbt, welcher auf das Bereitwilligste die Illustration des Buches übernommen hat.

Es ist mir in diesem Jahre zum ersten Mal die Freude geworden, eine Anzahl intelligenter Schüler in erfolgreicher Weise mit der Ausübung der technischen Gasanalyse bekannt zu machen, und da sich annehmen lässt, dass Gleiches, hier wie anderwärts, auch künftig der Fall sein werde, so dürfte deren Einbürgerung von Jahr zu Jahr mehr Vorschub geleistet werden. Dass aber der hieraus erwachsende Gewinn kein geringer sein wird, das wage ich schon jetzt mit aller Bestimmtheit vorauszusagen.

Freiberg, den 22. November 1879.

Clemens Winkler.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Vorwort III

Erster Abschnitt.

Operationen, Apparate und Geräthschaften.

1. Die Wegnahme der Gasproben 1
   a. Die Saugrohre 4
      Einfache Saugrohre 5
      Saugrohre mit Wasserkühlung 6
      — — — nach *A. Scheurer-Kestner* . . 9
   b. Die Saugvorrichtungen 12
      Gaspumpen 13
      Saugflaschen 15
      Saugflasche nach *Ad. F. Weinhold* 15
      — nach *C. Stöckmann* 16
      — doppelte 18
      Apparat zum Absaugen der Grubenluft nach *Lemaire-Douchy* 19
      Wasserluftpumpe nach *R. Bunsen* 21
      Wasserstrahlpumpe nach *R. Finkener* 23
      — nach *Arzberger* 24
      — nach *H. Fischer* 25
      — nach *C. Bulk* 27
      Wassergebläse nach *Knublauch-Fischer* 28
      Probenahme nach *A. Scheurer-Kestner* 28
   c. Die Sammel- und Aufbewahrungsgefässe 32
      Quecksilbergasometer nach *R. Bunsen* 33
      — nach *A. Scheurer-Kestner* 33
      Sperrflüssigkeiten 35
      Gasometer zum Messen bei constantem Druck nach *Blochmann* 36
      Aspirator von bekanntem Inhalt 38
      — mit Kautschukballon 40
      Gassäcke aus Kautschuk 42

Seite

2. Die Bestimmung fester und flüssiger Beimengungen . 43
Russ 44
Flugstaub 45
Schwefelsäure 47
Schwefelkohlenstoff 47
Theer, Theeröle, Wasser 51
Ammoniumverbindungen 51
Theerbestimmung im Leuchtgase nach *F. Tieftrunk* 51
Benzol 56
Olefine 57

3. Das Messen der Gase 58
Einfluss des Drucks 59
Einfluss der Temperatur 60
Tension des Wasserdampfs 62
Gesammtcorrection 64
Arbeitslocal 66

4. Die Absorptions- und Messapparate. 68
a. Apparate für die Absorption von Gasen durch feste Substanzen 68
Absorptionsröhren nach *Marchand, Volhard, H. Fresenius* 69
Absorptionscylinder nach *R. Fresenius* 70
b. Apparate für die Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten 71
Waschflasche nach *E. Drechsel* 72
Waschcylinder 73
— nach *F. Tieftrunk* 74
Absorptionsröhre nach *H. Fleck* 75
Waschflasche mit Aufsatz nach *F. Tieftrunk* 75
Kugelapparat nach *Fr. Mohr* 76
Kaliapparate nach *v. Liebig, Mitscherlich, Geissler* . . . 77
— nach *Volhard, H. Fresenius* 78
Absorptionsthurm nach *F. Tieftrunk* 79
Absorptionsröhren nach *v. Pettenkofer, Mohr, Richter* . 80
c. Apparate zum Messen von Gasen 81
Messflasche nach *C. Stöckmann* 81
Quecksilberflasche nach *A. Scheurer-Kestner* 81
Gasometer nach *Blochmann* 81
Messballon nach *G. Brügelmann* 81
Graduirte Röhren 83
Messröhre nach *R. Fresenius* 84
Azotometer nach *W. Knop* 87
Gasuhren, Gasmesser, Gaszähler 91
Nasse Gasuhren 92
Experimentirgasuhren 93
Gasuhr mit selbstthätiger Absperrung nach *F. Tieftrunk* . 95
— mit arbiträrer Theilung nach *v. Pettenkofer-Riedinger* 96
Eichapparat für Gasuhren nach *v. Pettenkofer* 99

Seite

Trockene Gasuhren 102
Selbstthätiger Gasuntersuchungsapparat 105
d. Apparate zum Messen von Gasen unter gleichzeitiger Absorption einzelner Gasbestandtheile 108
Absorptionsflasche nach *v. Pettenkofer* 109
Absorptionsapparate nach *Ad. Richter* 110
Absorptionsapparat nach *Fr. Rüdorff* 115
— nach *Hägermann* 117
— nach *H. Wählert* 117
— nach *F. Reich* 118
Minimetrischer Apparat nach *G. Lunge* 122
Gasbüretten 126
Gasbürette nach *C. Stammer* 127
— nach *F. Kroupa* 129
— nach *O. Kohlrausch* 130
— nach *Cl. Winkler* 132
— nach *F. M. Raoult* 142
— nach *H. Bunte* 144
Absorptionsapparat nach *C. Scheibler* 149
— nach *M. Liebig* 153
— nach *Schlösing* und *Rolland* 157
Apparat zur industriellen Gasanalyse nach *H. Orsat* . . 159
— — — — nach *Orsat-Salleron* 165
— — — — nach *Orsat-Aron* . 167
— — — — nach *Orsat-Muencke* 172
5. Apparate zur Gasverbrennungsanalyse 173
a. Gasverbrennung unter Anwendung von Kupferoxyd . . . 174
Nach *C. Stöckmann* 177
b. Gasverbrennung unter Anwendung von Sauerstoff . . . 178
Nach *Erdmann-Grass* 179
Nach *A. Sauer* 185
Nach *C. M. Warren* 186
Nach *F. Kopfer* 186
Nach *J. Coquillion* 187
Nach *G. Brügelmann* 188
c. Gasverbrennung unter Anwendung von Luft 192
Nach *R. Fresenius* 192
Nach *H. Orsat* 197
Nach *Letheby* 204
Nach *W. Valentin* 205
Nach *Valentin-Tieftrunk* 206

Nachtrag zum ersten Abschnitt.

Operationen, Apparate und Geräthschaften.

Seite

1. Die Wegnahme der Gasproben 211
   a. Die Saugrohre 212
      Einfache Saugrohre 212
      Saugrohr mit Thonglocke nach *J. Hollway* 213
   b. Die Saugvorrichtungen 214
      Saugflasche nach *H. Seger* 214
      Doppelaspirator nach *R. Muencke* 215
      Wasserluftpumpe nach *Th. Schorer* 216
      Dampfstrahlaspiratoren 216
      Saug- und Messapparat nach *J. Grossmann* 218
   c. Die Sammel- und Aufbewahrungsgefässe 219
      Röhren zur Aufbewahrung von Gasproben nach *J. Coquillion* 220
      — — — — — nach *H. Seger* . 220
      Gasometer zur Herstellung und Aufbewahrung von Gasgemischen von annähernd bekannter Zusammensetzung 221

4. Die Absorptions- und Messapparate 222
   b. Apparate für die Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten 222
      Waschflaschen nach *F. Tieftrunk* 222
      Absorptionsapparat nach *H. Gore* 223
      — nach *G. Lunge* und *F. Salathe* 224
      Absorptionspipetten nach *W. Hempel* 224
   c. Apparate zum Messen von Gasen 228
      Gasbürette nach *W. Hempel* 228
   d. Apparate zum Messen von Gasen unter gleichzeitiger Absorption einzelner Gasbestandtheile 230
      Ablesungsfehler 230
      Gasbürette nach *W. Hempel* 231
      — nach *Bunte-Büchner* 234
      — nach *Bunte-Seger* 234
      Apparat zur industriellen Gasanalyse nach *Orsat-Schwackhöfer* 237
      Apparat zur industriellen Gasanalyse nach *Orsat-Fischer* . 237
      — — — — nach *Orsat-Kasalowsky* 237
      Minimetrischer Apparat nach *G. Lunge* 237

5. Apparate zur Gasverbrennungsanalyse 238
   b. Gasverbrennung unter Anwendung von Sauerstoff . . . 239
      Eudiometer nach *H. Seger* 239
   c. Gasverbrennung unter Anwendung von Luft 244
      Explosionspipette nach *W. Hempel* 244
      Grisoumeter nach *J. Coquillion* 249
      Carburometer nach *J. Coquillion* 253
      Verbrennungsapparat nach *H. Bunte* 255
      Verbrennungscapillaren nach *Cl. Winkler* 257

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

Seite

I. Einfache Lösungsmittel 262
Wasser 262

II. Säuren und Nichtmetalle 263
1. Schwefelsäure 263
2. Oxalsäure 265
3. Salpetrige Säure 265
4. Pyrogallussäure 266
5. Jodlösung 267
6. Phosphor 267
7. Sauerstoff 268

III. Basen und Metalle 269
1. Kaliumhydroxyd 269
2. Bariumhydroxyd 270
3. Wasserstoff 270

IV. Salze 271
1. Chlornatrium 271
2. Jodkalium 272
3. Kohlensaures Natrium 272
4. Saures kohlensaures Natrium 272
5. Bromirtes unterchlorigsaures Natrium 272
6. Uebermangansaures Kalium 272
7. Unterschwefligsaures Natrium 273
8. Arsenigsaures Natrium 274
9. Chlorbarium 274
10. Chlorcalcium 274
11. Magnesiumsolution 274
12. Schwefelsaures Eisenoxydul 274
13. Kupferchlorür 275
14. Salpetersaures Silber 275
15. Sulfocyansaures Ammonium 275
16. Platinchlorid 276

V. Indicatoren 276
1. Farbstoff-Indicatoren für die Sättigungsanalyse . . . 276
2. Stärkelösung und Jodkaliumstärkepapier 279
3. Eisenalaunlösung 279

Dritter Abschnitt.

Die Bestimmungsmethoden.

Erste Gruppe.

a. Ammoniak 280
Allgemeines 280

Seite

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege . . 283
a. Durch Ueberführung in Ammoniumchlorid 283
b. Durch Ueberführung in Ammoniumplatinchlorid . . 283
B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege . . . 283
a. Directe Bestimmung durch Neutralisationsanalyse . . 283
b. Indirecte Bestimmung durch Neutralisationsanalyse . . 283
C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 284
a. Directe Bestimmung durch Absorption 284
b. Indirecte Bestimmung durch Ueberführung in Stickstoff 284
Practische Anwendung der Ammoniak-Bestimmung . . 285
Allgemeines 285
Bestimmung des Ammoniaks im Leuchtgase 285
1. Bestimmung im rohen Leuchtgase 286
2. Bestimmung, zur Controle der Scrubberthätigkeit . . . 289
3. Bestimmung im gereinigten Leuchtgase 292

b. Salpetrige Säure 294
Allgemeines 294
A. Bestimmung auf maassanalytischem Wege . . . 296
a. Directe Bestimmung durch übermangansaures Kalium . 296
1. Ohne vorhergehende Absorption durch Schwefelsäure 297
2. Nach vorhergegangener Absorption durch Schwefelsäure 297
b. Indirecte Bestimmung durch übermangansaures Kalium und Eisenoxydullösung 298
1. Ohne vorhergehende Absorption durch Schwefelsäure 298
2. Nach vorhergegangener Absorption durch Schwefelsäure 299
c. Bestimmung durch übermangansaures Kalium und Oxalsäure 299
1. Ohne vorhergehende Absorption durch Schwefelsäure 299
2. Nach vorhergegangener Absorption durch Schwefelsäure 300
B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 300
a. Bestimmung durch Ueberführung in Stickoxyd (Nitrometer) 300
b. Bestimmung durch Ueberführung in Stickstoff . . . 303
Practische Anwendung der Salpetrigsäure-Bestimmung. 303
Bestimmung in Bleikammergasen 304

c. Untersalpetersäure 306
Allgemeines 306
A. Bestimmung auf maassanalytischem Wege . . . 307
Bestimmung durch übermangansaures Kalium 307
B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 307
Bestimmung durch Ueberführung in Stickoxyd (Nitrometer) 307
Practische Anwendung der Untersalpetersäure-Bestimmung 307
Allgemeines 307

Seite

Bestimmung in Bleikammergasen 308
— neben salpetriger Säure 308

d. Stickoxyd 310
Allgemeines 310
A. Bestimmung auf maassanalytischem Wege . . . 310
a. Directe Bestimmung durch übermangansaures Kalium . 310
b. Indirecte Bestimmung durch übermangansaures Kalium und Eisenoxydullösung 311
c. Bestimmung durch übermangansaures Kalium und Oxalsäure 311
d. Bestimmung durch Ueberführung in Untersalpetersäure, Absorption durch Schwefelsäure und Titriren . . 311
B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 312
a. Directe Bestimmung durch Absorption 312
b. Bestimmung im Nitrometer 312
Practische Anwendung der Stickoxyd-Bestimmung . . 313
Bestimmung in Bleikammergasen 314

Zweite Gruppe.

a. Chlor 315
Allgemeines 315
A. Bestimmung auf maassanalytischem Wege . . . 315
a. Jodometrische Bestimmung 315
1. Ohne vorhergehende Absorption durch eine alkalische Flüssigkeit 316
2. Nach vorhergegangener Absorption durch eine alkalische Flüssigkeit 316
b. Chlorometrische Bestimmung 316
B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 317
Directe Bestimmung durch Absorption 317
Practische Anwendung der Chlor-Bestimmung 317
Bestimmung beim Betriebe des *Deacon'schen* Processes . . . 317

b. Chlorwasserstoff 320
Allgemeines 320
A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege . . 321
Durch Ueberführung in Chlorsilber 321
B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege . . . 321
a. Directe Bestimmung durch Neutralisationsanalyse . . 321
b. Indirecte Bestimmung durch Neutralisationsanalyse . . 322
c. Bestimmung durch Fällungsanalyse 322
1. Ohne vorhergehende Absorption 322
2. Nach vorhergegangener Absorption 323
C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 323
Directe Bestimmung durch Absorption 323
Practische Anwendung der Chlorwasserstoff-Bestimmung 323

Seite

Bestimmung in den Gasen der Sodafabriken 323
— in Röstgasen 324
— in Hochofengasen 324
— im Steinkohlenrauche 324
c. Cyan. d. Cyanwasserstoff 325
Allgemeines 325
A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege . . 326
Durch Ueberführung in Cyansilber 326
B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege . . . 326
C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 327
Practische Anwendung der Cyan- und Cyanwasserstoff-Bestimmung 327
Allgemeines 327
Bestimmung in Hochofengasen 327
— in den Gasen der Rohsodaöfen 328
— in den Destillationsproducten der Steinkohle . . 328
e. Schwefelwasserstoff 330
Allgemeines 330
A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege . . 331
a. Durch Ueberführung in Schwefelkupfer 331
1. Durch Kupfervitriolbimsstein 331
2. Durch Kupfervitriollösung 331
b. Durch Ueberführung in Schwefelsilber 332
B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege . . . 332
a. Bestimmung durch Jod in alkalischer Lösung . . . 332
1. Ohne vorhergehende Absorption 333
2. Nach vorhergegangener Absorption 333
b. Indirecte Bestimmung durch Silberlösung 334
C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 334
Directe Bestimmung durch Absorption 334
D. Bestimmung durch Verbrennung 334
Practische Anwendung der Schwefelwasserstoff-Bestimmung 334
Bestimmung in dem zur Schwefelsäure-Reinigung verwendeten Gase 334
Bestimmung bei Verarbeitung der Sodarückstände 335
— neben schwefliger Säure 335
— neben Kohlensäure 336
— in Fäulnissgasen 336
— im Leuchtgase 336
— des Gesammtschwefelgehaltes des Leuchtgases . . 337
— — *Evans'* Methode 338
— — *Letheby's* Methode 340
— — *Brügelmann's* Methode 341
— — *Valentin-Tieftrunk's* Methode . . . 341
— — *Harcourt's* Method e 342
— Bestimmung neben Schwefelkohlenstoff 342

Seite

f. Fluorsilicium 345
Bestimmung 346
Practische Anwendung der Fluorsilicium-Bestimmung . 347
Bestimmung beim Aetzen des Glases 347
— bei der Superphosphat-Fabrikation 347
— bei der Erzverhüttung unter Flussspathzuschlag . 347
— bei der Fabrikation von Kieselfluorwasserstoffsäure 347
g. Schweflige Säure 348
Allgemeines 348
A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege . 348
Durch Ueberführung in schwefelsaures Barium 348
B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege . . . 349
Bestimmung durch Jodlösung 349
a. Directe Bestimmung 349
b. Indirecte Bestimmung durch Rücktitriren . . . 351
C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 352
Directe Bestimmung durch Absorption 352
Practische Anwendung der Schwefligsäure-Bestimmung 352
Allgemeines 352
Bestimmung in Gasen, erhalten durch Zersetzung der Schwefelsäure und der Sulfate 352
Bestimmung in Röstgasen 353
— bei Gegenwart nitroser Verbindungen 354
— in Bleikammergasen 355
— in armen Gasen 355
— in Rauchgasen 356
— in Schwefelsäure enthaltenden Gasen 359
h. Kohlensäure 361
Allgemeines 361
A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege . . 361
a. Durch Absorption und Ermittelung der Gewichtszunahme 361
b. Durch Ueberführung in kohlensaures Barium . . . 362
B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege . . . 363
a. Durch Neutralisationsanalyse 363
b. Durch Fällungsanalyse 364
C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 364
Directe Bestimmung durch Absorption 364
Practische Anwendung der Kohlensäure-Bestimmung . 364
Controle des Verbrennungsprocesses durch Kohlensäurebestimmungen 364
Bestimmung in Verbrennungs-(Rauch-)gasen 367
— in kohlensäurereichen Gasgemengen 368
— in kohlensäurearmen Gasgemengen 368
— im Chlorgase 368
— im Leuchtgase und Generatorgase 369
— in der Luft der Steinkohlengruben 370
— in der Atmosphäre und der Athmungsluft . . . 370

Seite

Bestimmung in der atmosphär. Luft, *v. Pettenkofer's* Methode . 372
— — — — *Hesse's* Methode . . . 375
— — — — *Lunge's* Methode . . . 383
— — — — *Mohr's* Methode . . . 384
— — — — *Winkler's* Methode . . . 385

Dritte Gruppe.

a. Phosphorwasserstoff 389
Allgemeines 389
Bestimmung 390
Practische Anwendung der Phosphorwasserstoff-Bestimmung 391
Bestimmung in der Luft der Zündholzfabriken 392
— beim Betriebe hüttenmännischer Processe . . . 393
b. Arsenwasserstoff 393
Allgemeines 393
A. Bestimmung auf gewichtanalytischem Wege . . 394
a. Durch Ueberführung in Arsenplatin 394
b. Durch Ueberführung in arsensaures Magnesium . . . 395
B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege . . . 396
Bestimmung durch Jodlösung 396
Practische Anwendung der Arsenwasserstoff-Bestimmung 396
Bestimmung in arsenhaltigem Wasserstoffgas 396
— in Gichtgasen 397
c. Antimonwasserstoff 398
Bestimmung 398
Bestimmung von Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff nebeneinander 399

Vierte Gruppe.

Sauerstoff 400
Allgemeines 400
Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege 400
a. Bestimmung durch Absorption 400
1. Durch Pyrogallussäure 400
2. Durch Phosphor 402
b. Bestimmung durch Verbrennung mit Wasserstoff . . 405
Practische Anwendung der Sauerstoff-Bestimmung . . 405
Bestimmung in der atmosphärischen Luft 405
— im Sauerstoffgase 407
— in der Luft der Gewässer 408
— in der Grund- und Gräberluft 408
— in der Athmungsluft 409
— in der Grubenluft 409
— in den Gasen von der Soda-, Chlorkalk- u. Schwefelsäurefabrikation 409

Seite

Bestimmung im Leuchtgase 411
— in Verbrennungsgasen 411

Fünfte Gruppe.

Kohlenoxyd 412
Allgemeines 412
A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege . . 413
Bestimmung durch Verbrennung 413
1. Nach *R. Fresenius* 413
2. Nach *C. Stöckmann* 413
B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 414
a. Bestimmung durch Absorption 414
b. Bestimmung durch Verbrennung 415
Practische Anwendung der Kohlenoxyd-Bestimmung . 416
Bestimmung in Verbrennungsgasen 416
— in Gichtgasen 417
— in der Zimmerluft 418
— in der Zimmerluft durch die Palladiumprobe . . 419
— in der Zimmerluft durch die Blutprobe 420
— in der Zimmerluft durch Verbrennung 424
— in Pulvergasen 425
— in Leucht- und Heizgasen 426

Sechste Gruppe.

a. Stickoxydul 426
Allgemeines 426
Bestimmmung 427
Practische Anwendung der Stickoxydul-Bestimmung . 428
Bestimmung im Stickoxydulgase 428
— in Bleikammergasen 429
b. Wasserstoff 429
Allgemeines 429
A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege . . 432
Bestimmung durch Verbrennung 432
1. Nach *R. Fresenius* 432
2. Nach *C. Stöckmann* 432
B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 432
a. Bestimmung durch Absorption (Occlusion) 432
b. Bestimmung durch Verbrennung 435
1. Durch allmählige Verbrennung 435
2. Durch Verpuffung 435
Practische Anwendung der Wasserstoff-Bestimmung . 436
Bestimmung im Wasserstoffgase 436
— in Leucht- und Heizgasen 436
c. Grubengas 437
Allgemeines 437

Seite

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege . . 438
Bestimmung durch Verbrennung 438
1. Nach *R. Fresenius* 438
2. Nach *C. Stöckmann* 439
B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 439
Bestimmung durch Verbrennung 439
1. Durch allmählige Verbrennung 439
2. Durch Verpuffung 440
Practische Anwendung der Grubengas-Bestimmung . . 442
Bestimmung in der Grubenluft 442
— in Leucht- und Heizgasen 445
— in Verbrennungsgasen 446
d. Aethylen (Schwere Kohlenwasserstoffe) 446
Allgemeines 446
A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege . . 447
Bestimmung durch Verbrennung 447
1. Nach *R. Fresenius* 447
2. Nach *C. Stöckmann* 448
B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege . . . 448
a. Bestimmung durch Absorption 448
b. Bestimmung durch Verbrennung 448
1. Durch allmählige Verbrennung 448
2. Durch Verpuffung 449
Practische Anwendung der Aethylen-Bestimmung . . 450
Bestimmung in Leucht- und Heizgasen 450
e. Kohlenoxysulfid 451
f. Stickstoff 451
Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege 451

Anhang.

Tabellen zur Reduction eines Gasvolumens auf Normaltemperatur und Normaldruck von *G. Lunge* 453
Anleitung zum Gebrauch der Tabellen 455
I. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf die Temperatur von 0° C. 458
II. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf 760 mm Barometerstand 464
Register 470

Erster Abschnitt.

Operationen, Apparate und Geräthschaften.

1) Die Wegnahme der Gasproben.

Das Ergebniss der quantitativen Untersuchung eines Körpers ist nur dann von Werth und lässt nur dann brauchbare Schlussfolgerungen zu, wenn man dafür Sorge getragen hat, der ganzen Masse des Untersuchungsobjects eine richtige Durchschnittsprobe zu entnehmen. Spielt bekanntlich die Probenahme schon bei der Untersuchung fester und tropfbarflüssiger Körper eine bedeutsame Rolle, so ist sie nicht minder wichtig, wenn es sich um die Analyse von Gasgemischen handelt. Man hat auf die Entnahme einer Gasprobe schon um deshalb ganz besondere Sorgfalt zu verwenden, als dieselbe mit allerlei Schwierigkeiten verbunden sein kann. Zunächst bedingt der Aggregatzustand des Untersuchungsobjectes eine ausserordentliche räumliche Ausdehnung desselben; man hat in sehr vielen Fällen einer grossen Gasmasse eine verhältnissmässig kleine Probe zu entnehmen, die nach Möglichkeit den Durchschnitt des Ganzen darstellen soll. Wäre das zu untersuchende Gasgemenge jederzeit vor der Probenahme in seiner ganzen Masse vereinigt, befände es sich z. B. in einem Gasometer abgesperrt, so würde jene Operation eine leichte und einfache sein, da in solchem Falle durch die dem Gase innewohnende Diffusion ganz von selbst eine innige Mischung bewirkt werden würde. Dieser Fall bildet aber eine Ausnahme und gewöhnlich besteht die Aufgabe darin, die Entnahme der Probe unmittelbar nach der Bildung des Gases, am Entstehungsorte, oder während es sich in Bewegung, auf der Wanderung durch Canäle, Rohrleitungen, Kammern, Schornsteine befindet, zu bewerkstelligen.

Schon während der Entstehung eines Gasgemenges kann aber dessen Zusammensetzung wechseln, indem sie durch absichtliche oder zufällige Veränderungen in der Function des Erzeugungsapparates beeinflusst wird. Die Verbrennungsproducte, welche z. B. ein Schachtofen liefert, werden ihre Zusammensetzung ändern mit allen Variationen der Temperatur, Pressung und Richtung des Gebläsewindes, oder — wenigstens local — mit veränderter Satzführung, momentaner Stockung im Niedergang der Gichten, dem Ansatz von Nasen, Sauen, Ofenbrüchen u. dgl. m.; ein Flammofen wird Schürgase von wechselnder Zusammensetzung geben vor und nach Belegung seines Rostes, bei geöffneter oder geschlossener Arbeitsöffnung, ja selbst Witterung und Windrichtung können von Einfluss sein, indem sie den Essenzug fördern oder beeinträchtigen. Diese Complicationen steigern sich aber um ein Bedeutendes, wenn man die chemischen Vorgänge in Betracht zieht, die sich in einem Schmelzraum vollziehen und die ebenfalls stetem Wechsel unterworfen sind, wie wir solchen in schnellster Aufeinanderfolge z. B. beim Bessemerprocess beobachten, während er bei anderen hüttenmännischen Operationen wenn auch vielleicht langsamer, so doch nicht minder stetig fortschreitet.

Diese häufige Veränderung der Verhältnisse bei allen chemischen Grossprocessen, namentlich bei denjenigen, welche sich auf den Act der Verbrennung stützen, und die dadurch bedingten Schwankungen in der Zusammensetzung der dabei entstehenden gasförmigen Producte müssen berücksichtigt werden, wenn es die Wegnahme einer möglichst richtigen, dem mittlern Durchschnitt entsprechenden Gasprobe gilt, deren Analyse hinterher die Grundlage zur Beurtheilung des Processes abgeben soll, dem sie entstammt.

Die Wegnahme eines für die Untersuchung eben ausreichenden Gasvolumens, etwa das Absaugen einiger Liter aus der grossen Masse eines eben entstehenden, nicht gemengten und practischer Hindernisse halber auch nicht mengbaren Gases würde, wie aus Vorstehendem hervorgeht, nicht genügen, denn der Augenblick der Probenahme könnte möglicherweise gerade in das Stadium fallen, in welchem die Zusammensetzung des Gases eine abnorme ist. Man muss vielmehr, um die bestehenden Unregelmässigkeiten auszugleichen und einen möglichst richtigen Durchschnitt zu erlangen, das Absaugen der Gasprobe während eines beträchtlichen, alle Wechselfälle des Betriebs umfassenden Zeitraumes

fortsetzen und aus der so gewonnenen, sehr voluminösen Hauptprobe wieder eine verjüngte Probe ziehen, welche dann den eigentlichen Gasdurchschnitt darstellt und zur Untersuchung verwendet wird. Das Verfahren hierbei ist an sich einfach: Man aspirirt mittelst einer kräftigen Saugvorrichtung hinreichend lange Zeit, nach Befinden Stunden hindurch, ohne Unterbrechung bedeutende Mengen Gas durch ein Hauptrohr und giebt diesem eine seitliche Abzweigung, die mit dem, ebenfalls als Aspirator wirkenden, Sammelgefäss für die verjüngte Probe in Verbindung steht und durch welche man während des gleichen Zeitraumes aus dem Hauptstrom einen schwachen Nebenstrom ableitet. Auf diese Weise lässt sich mühelos eine Gasprobe von Hunderten, ja Tausenden von Litern absaugen, welche man in der Hauptsache unbenutzt wieder preisgiebt, indem man ihr nur den wenige Liter betragenden Durchschnitt entzieht und diesen für die Untersuchung aufsammelt.

Gelingt es auf solche Weise leicht, einer bestimmten Stelle, einem Punkte des gaserzeugenden Apparates eine Gasprobe von mittler Zusammensetzung zu entnehmen, so wird die Aufgabe ungleich schwieriger, wenn es gilt, aus einem weiteren Raum, in welchem die Gasbildung vor sich geht, oder in welchem sich das Gas in dem Maasse, als es entsteht, vorwärts bewegt, eine Probe zu erlangen, deren Beschaffenheit derjenigen der ganzen Gasmasse am Orte der Probenahme gleichkommen soll. Es wird diese Schwierigkeit dadurch hervorgerufen, dass sich in einer und derselben Ofenzone, oder in dem Querschnitt eines Kammerraumes verschiedene chemische Reactionen vollziehen, demgemäss also auch verschiedene Gasgemische bilden können, deren Mengung durch die Bewegung des Gases zwar in gewissem Grade, aber doch nicht vollkommen innig herbeigeführt wird, schon weil die Bewegungsgeschwindigkeit eine verschiedene ist. Durch einen verticalen Ofenschacht, wie durch einen liegenden Canal bewegt sich das Gas jederzeit in der Mitte am schnellsten, langsamer an den Wandungen, wie überhaupt da, wo Adhäsion und Reibung stattzufinden vermag; eine Bleikammer durchzieht der Gasstrom vorzugsweise in diagonaler Richtung, und ähnliche, ja noch viel mannichfaltigere, z. B. durch Beschickungsmasse und Brennmaterial hervorgerufene Richtungs- und Geschwindigkeitsverschiedenheiten können in allen Apparaten vorkommen, deren sich die Grossindustrie für ihre Zwecke bedient. In Anbetracht dieses Umstandes müsste die Wegnahme der Gasprobe, wenn

dieselbe einen wirklichen Durchschnitt der in Bewegung befindlichen Gasmasse darstellen soll, gleichzeitig von allen, oder doch von möglichst vielen Punkten einer den Querschnitt des Raumes darstellenden Ebene erfolgen. Eine derartige Probenahme ist aber practisch unmöglich, oder doch sehr schwierig, und deshalb muss man sich begnügen, die Absaugung auf die Länge einer durch den Querschnitt gezogenen Linie vorzunehmen, wie dies zuerst durch Scheurer-Kestner geschehen ist. Dass eine solche Probenahme noch immer ihre Mängel hat, darauf ist namentlich durch Ad. F. Weinhold [1]) hingewiesen worden, welcher betont, dass in gedachtem Falle von dem in der Nähe der Canalwände langsamer strömenden Gase ebenso viel abgesaugt wird, wie von dem in der Mitte des Canals rasch strömenden, und dass man fernerhin eines sehr kräftig wirkenden Aspirators bedarf, um andauernd einen starken Gasstrom anzusaugen und den Unterdruck in den verschiedenen Stellen des Auffangrohres annähernd gleich zu erhalten. Bei alledem muss zur Zeit die Scheurer-Kestner'sche Methode der Probenahme als die beste, einen wenigstens annähernden Durchschnitt liefernde gelten und vielleicht liessen sich durch die gleichzeitige Anwendung mehrerer durch den Gascanalquerschnitt gelegter Rohre — entsprechend mehreren parallelen Linien in einer Ebene — an Stelle eines einzigen Saugrohrs, und hinterherige Mischung des abgezogenen Gases, die gedachten Unregelmässigkeiten ziemlich ausgleichen.

Neben den bereits früher [2]) erwähnten, bedarf man zur Wegnahme von Gasproben verschiedenartiger Saug- und Aufbewahrungsapparate, deren Construction und Handhabung im Nachstehenden zunächst zur Besprechung gelangen mögen.

a) Die Saugrohre.

Während die Entnahme von Gasproben aus Räumen von mittler oder mässig erhöhter Temperatur sich unschwer vollziehen lässt, werden complicirtere Vorrichtungen nöthig, sobald hohe Hitzgrade, oder ungünstige Verhältnisse anderer Art die Stelle, an welcher die Probenahme erfolgen soll, minder zugänglich machen.

---

[1]) Ad. F. Weinhold, Dingl. pol. J., 1876, 219. 19.
[2]) Anleitung zur chem. Untersuch. d. Industriegase, I. Abth., 11 u. f.

Die ersten Schwierigkeiten in dieser Hinsicht zeigten sich, als man es unternahm, aus verschiedenen Zonen des Hochofens Gasproben abzusaugen, um dieselben der Analyse zu unterwerfen. Ebelmen[1], welcher seine diesbezüglichen Arbeiten mit der Untersuchung der Gase des Hochofens zu Clerval in Frankreich, und zwar bereits im Jahre 1841, begann, entnahm die Gasproben aus den oberen kühlen Zonen des Ofens mit Hilfe gusseiserner Röhren von 10 cm Weite, die er mit der Beschickung niedergehen liess; in der Höhe des Kohlensacks wendete er eine kupferne, im tiefer gelegenen, heissen Schmelzraum eine Röhre aus Porzellan an, welche letztere beiden seitlich eingeführt wurden.

Tunner und Richter[2]), welche 1860 die Gase des Wrbna-Hochofens und des Kaiser-Franz-Hochofens bei Eisenerz in Steiermark untersuchten, bedienten sich durchweg schmiedeeiserner Röhren, welche sie, ebenfalls von der Seite, in verschiedenen Höhen durch das Mauerwerk des Ofens einführten und denen sie, um ihre Schmelzung zu verhindern, so beträchtliche Wandstärke gaben, dass ihr innerer Durchmesser 13 mm, der äussere dagegen 26 mm betrug. Aehnlich verfuhr Rinman[3]) 1866 bei der Entnahme von Gasproben aus dem Hochofen zu Harnäs bei Dannemora in Schweden.

Bunsen und Playfair[4]) bildeten 1845 bei der Untersuchung der Gase des Hochofens zu Alfreton (England) die bereits von Ebelmen angewendete Methode der Gasabsaugung weiter aus, indem sie ebenfalls ein eisernes Ableitungsrohr in die Gicht einsenkten und dasselbe mit der Beschickung niedergehen liessen. Das Rohr bestand indess nicht aus Gusseisen, sondern aus Schmiedeeisen und wurde aus fünf Stücken von 1,524 m Länge und 0,025 m Durchmesser gebildet, welche luftdicht mit einander verschraubt werden konnten, so dass schliesslich die Gesammtlänge der Röhre 7,924 m betrug. Es war indessen nicht möglich, die Abzugsröhre bis in die Schmelzzone des Hoch-

---

[1]) Ebelmen, Ann. d. mines, III. sér. t. 20, 419 und ebendas. IV. sér. t. 19. 117; Percy-Wedding, Handb. d. Eisenhüttenk., II. Abth., 237.

[2]) Tunner u. Richter, Tunner's Jahrb., 9. S. 281. 1860; Percy-Wedding, Handb. d. Eisenhüttenk., II. Abth., 240.

[3]) Rinman, Percy-Wedding, Handb. d. Eisenhüttenk., II. Abth., 247.

[4]) Bunsen u. Playfair, Report of the British Association, 1846, 170 u. f.; Percy-Wedding, Handb. d. Eisenhüttenk., II. Abth., 256.

ofens niedergehen zu lassen, weil sich dort sein unteres Ende verflüssigt haben würde; aus diesem Grunde waren Bunsen und Playfair genöthigt, durch den Tümpelstein ein zweites horizontales Rohr einzuführen und durch dieses dem heissesten Ofentheil eine Gasprobe zu entnehmen.

Die Anwendung von Saugröhren aus schmelzbarem und unedlem Metall macht nun aber nicht allein eine Beschleunigung der Probenahme nöthig, welche den oben gegebenen Ausführungen nach durchaus nicht am Platze ist, wenn man eine möglichst richtige Durchschnittsprobe erlangen will; sie lässt auch befürchten, dass das Material des Rohrs mit der eintretenden Erhitzung chemisch auf das Gas einwirkt, ihm z. B. Sauerstoff entzieht und dadurch eine Veränderung der Gasprobe zur Folge hat, welche Anlass zu groben Irrthümern und Trugschlüssen geben kann.

Aus diesen Gründen würde es zweckmässig sein, die zur Entnahme von Gasproben aus Schachtöfen dienenden Röhren, welche man mit den Gichten niedergehen lassen will, mit Wasserkühlung zu versehen und zwar könnte man hierbei voraussichtlich die Bunsen'sche Einrichtung mit einer nur kleinen Abänderung beibehalten. Diese Abänderung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Das schmiedeeiserne gezogene Rohr *A* ist am oberen Ende mit einem Muff versehen, in welchen ein Schraubengewinde eingeschnitten ist, so dass ein zweites gleichweites Rohrstück, ebenfalls mit Schraubenmuff, wie auch mit am unteren Ende äusserlich angeschnittenen Gewinde versehen, dicht auf dasselbe und auf letzteres wieder ein drittes, viertes u. s. f. Rohrstück aufgeschraubt werden kann. Man würde also auf diese Weise nach und nach ein dem Bunsen'schen vollkommen gleiches Rohrsystem erhalten.

Das unterste Glied dieses Systems, eben das hier abgebildete Rohr *A*, ist am Ausgangsende durch eine dicht eingelöthete oder angeschweisste Eisenscheibe verschlossen und diese steht wieder in dichter Verbindung mit den beiden engeren Röhren *a* und *b*, welche durch *A* hindurch und über dessen Muff hinausführen. Ihre Enden rundet man sauber ab, so dass sich bequem und dicht Kautschukschläuche darüber schieben lassen. Da, wo das Rohr *a* in die Eisenscheibe eingesetzt ist, wird letztere mit einer der Rohrweite entsprechenden Oeffnung versehen, wodurch sich *a* zum beiderseitig offenen Saugrohr gestaltet. Dagegen ist *b* das Wasserzuführungsrohr. Es wird nur der Stabilität halber mit der

Eisenscheibe verbunden und ist dicht über der Verbindungsstelle mit einer hinlänglichen Anzahl von Löchern oder Schlitzen versehen, welche dem zugeleiteten Wasser vollkommenen und raschen Austritt gestatten. Dieses erfüllt sogleich die weite Röhre *A* und der Ueberschuss fliesst stetig durch den kurzen Rohrstutzen *c* ab, über welchen man, nachdem man die Verschlussschraube desselben gelöst hat, ein langes Ableitungsrohr aus Kautschuk schiebt. Hat man diese Vorrichtungen getroffen und den Wasserzufluss regulirt, so setzt man das Rohr *A* auf die Gicht auf und lässt es mit dem Satze niedergehen. Sobald sich nun eine Verlängerung nöthig macht, hat man nichts weiter zu thun, als über die Rohrenden von *a* und *b* lange Kautschukschläuche zu schieben, diese durch ein neu aufzusetzendes Stück Eisenrohr hindurchzustecken, den Ansatz *c* mittelst Schraube zu schliessen, den abgenommenen Kautschukschlauch aber über einen gleichen Ansatz am aufgesetzten Eisenrohr zu schieben und endlich *b*, beziehentlich dessen Schlauchende, wieder mit der während dieser kurzen Operationen einstweilen abgesperrten Wasserleitung in Communication zu setzen. In gleicher Weise kann man nun Rohrstück um Rohrstück aufschrauben, bis man die gewünschte Gesammtlänge erhalten hat; die hierbei entstehenden Unterbrechungen sind viel zu kurz, als dass Ueberhitzung der unteren Rohrtheile, oder auch nur Dampfbildung eintreten könnte, die innerhalb *A* liegenden Kautschukröhren werden durch die Wasserumhüllung geschützt und gelangen überdiess nie in die tiefste und heisseste Zone, und wenn man endlich, nachdem der Punkt, von welchem die Probenahme erfolgen soll, erreicht ist, das ganze Rohrsystem an einem Flaschenzug aufhängt, so kann man es, hinreichenden Wasserzufluss vorausgesetzt, beliebig lange in seiner Stellung belassen und die Absaugung des Gases durch den mit *a* verbundenen Kautschukschlauch mit Musse vornehmen. Voraussichtlich wird sich eine derartige Vorrichtung selbst bei hohen Hitzgraden anwenden lassen, doch muss bemerkt werden, dass ihre Brauchbarkeit noch nicht practisch erprobt worden ist.

Fig. 1.

Mit der Analyse von Gasen aus Verbrennungsapparaten anderer Art, namentlich aus Oefen mit Rostfeuerung, haben sich im Laufe der Zeit verschiedene Chemiker beschäftigt und sich dabei mehr oder minder vollkommener Auffangvorrichtungen bedient, wie dies aus einer interessanten Zusammenstellung Scheurer-Kestner's in Mühlhausen hervorgeht.[1]) Die ersten Untersuchungen dieser Art wurden von Peclét[2]) im Jahre 1827 oder 1828 ausgeführt und zwar entnahm derselbe Gasproben aus Dampfkesselschornsteinen, indem er eine mit Wasser gefüllte Flasche in dem aus dem Schornstein austretenden Luftstrome auslaufen liess. Durch Absorption der Kohlensäure mittelst Aetzkali und Beseitigung des Sauerstoffs durch Phosphor gelangte Peclét damals zu dem Schlusse, dass bei der Verbrennung gewöhnlich die Hälfte der angesogenen Luftmenge und bei sehr starkem Luftzuge ein Drittheil derselben unverändert entweiche.

Im Anschlusse an seine vortrefflichen Arbeiten über die Zusammensetzung der Hochofengase veröffentlichte ferner Ebelmen[3]) 1844 eine Abhandlung über die Zusammensetzung der Gase aus den Schornsteinen der in der Industrie angewendeten Oefen, wie er denn auch in Gemeinschaft mit Sauvage[4]) die Schürgase der Locomotiven untersuchte. Die Gase wurden mittelst eines Aspirators durch ein Porzellanrohr abgesaugt, gemessen und dann durch ein zu zwei Drittel seiner Länge mit metallischem Kupfer und Kupferoxyd gefülltes glühendes Rohr geleitet, wobei sie ihren Sauerstoff abgaben und gleichzeitig als Verbrennungsproducte Kohlensäure und Wasser lieferten, deren Menge gewichtsanalytisch bestimmt wurde. In gleicher Weise verfuhr Combes, welcher 1847 Untersuchungen über die Mittel zur Verbrennung oder Verhütung des Rauches der Steinkohlenfeuerungen anstellte, und dabei die gleichzeitige Existenz von brennbaren Gasen neben freiem Sauerstoff nachwies. Einer andern Auffangmethode bediente sich 1862 Comines de Marsilly[5]) bei der Analyse von Gasen der Locomotivfeue-

---

[1]) A. Scheurer-Kestner, Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, 1868; Civilingenieur, N. F. XV, 111.

[2]) Peclét, Traité de la chaleur, t. I. p. 299. 1. édit.

[3]) Ebelmen, Chimie, céramique, géologie, métallurgie, 1861, t. II, p. 585.

[4]) Sauvage, Ann. d. mines, 1853, 77.

[5]) Comines de Marsilly, Bull. de la Soc. indust. d'Amiens, 1862, 57.

rungen und der stehenden Dampfkessel bei Steinkohlenfeuerung. Derselbe verwendet zum Ansaugen der Gase ausgepumpte kupferne Cylinder von 10 Liter Inhalt; die Zeit de Aufsammlung währte nur einige Secunden und es wurden aller halben Stunden 10 Cylinder gefüllt.

Inmittelst war H. Sainte-Claire Deville's wichtige Theorie vom Zerfallen gasförmiger Verbindungen in hoher Temperatur, die Dissociationstheorie, zur Aufstellung und experimentellen Begründung gelangt. Durch sie wurde die Vermuthung nahe gelegt, dass die Bestandtheile eines plötzlich und ohne hinlängliche Abkühlung einem sehr heissen Raume entnommenen Gasgemisches sich möglicherweise noch im Zustande der Dissociation befinden könnten, was z. B. die von Combes beobachtete Coexistenz brennbarer Gase und freien Sauerstoffs zu erklären vermocht hätte. In der That zeigten die im Jahre 1866 von Cailletet [1]) ausgeführten Untersuchungen über die Zusammensetzung der Verbrennungsgase eines Flammofens, dass es unbedingt nöthig sei, die zu analysirenden Gase nur in genügend abgekühltem Zustande aufzufangen, da in dem Gase eines sehr heissen Heerdes eine viel grössere Menge Kohlenoxyd gefunden wurde, als in dem gleichen Gase auftrat, wenn man es einer kühleren Ofenzone entnahm. Es lag also hier offenbar ein Zerfallen der Kohlensäure in Kohlenoxyd und freien Sauerstoff vor.

Diese Nothwendigkeit wird auch von A. Scheurer-Kestner in dessen ausgezeichneter Arbeit: „Untersuchungen über die Verbrennung der Steinkohle“ [2]) betont und er sucht ihr durch Anwendung geeigneter Saugrohre mit Kühlvorrichtung Rechnung zu tragen.

Das eine dieser Saugrohre, welches den Zweck hat, einem Rauchcanal Gas zu entnehmen, ist in Fig. 2 abgebildet. Es besteht aus einer 6 bis 8 mm weiten U-förmig gebogenen Röhre aus Kupfer, deren Länge CD ohngefähr die ganze Breite des Rauchcanals einnimmt. Der Theil EC, welcher kleine Oeffnungen o, o', o'' besitzt, taucht in das heisse Gasgemisch ein; die Oeffnungen sind enge Sägenschnitte und dienen zum Ansaugen

---

[1]) Cailletet, Bull. de la Soc. chimique, 1866, t. VI, 104.

[2]) A. Scheurer-Kestner, Bull. de la Soc. industrielle de Mulhouse, 1868; Civilingenieur, N. F., XV, 111.

des Gases. *m n* ist eine Kupferscheibe, mittelst welcher die Röhre am Gemäuer befestigt wird.

Fig. 2.

Um den Apparat in Gang zu setzen, öffnet man den Hahn *A* und lässt Wasser zutreten, welches durch die gebogene Röhre *A B C* hindurch und mit Hilfe eines Kautschukschlauches nach einem mit Wasser gefüllten Gasometer von circa 50 Liter Inhalt abfliesst, woselbst Wasser und mitgerissenes Gas sich separiren. Anfangs spritzt etwas Wasser durch die Sägenschnitte *o*, *o'* aus, doch bald verrichtet das Rohr *C D B* die Dienste eines Hebers und wenn der Hahn *A* richtig gestellt ist, so wird durch diese Spalten Gas angesogen, welches sich im Gasometer ansammelt. Die Aspiration kann eine halbe Stunde unausgesetzt fortgehen, ohne dass man nachzusehen nöthig hat, und man erhält auf diese Weise ein Gasgemenge, dessen Analyse auf die Zusammensetzung der gasförmigen Verbrennungsproducte Schlüsse zu ziehen erlaubt.

Da bei dieser Art des Absaugens das Gas in innige Berührung mit einer sehr grossen Wassermenge kommt, so kann es nicht ausbleiben, dass die löslichen Gasbestandtheile, wie z. B. die Kohlensäure, theilweise oder auch ganz vom Wasser absorbirt werden, die ursprüngliche Zusammensetzung des Gases also eine beträchtliche Veränderung erleidet. Aus diesem Grunde ist das beschriebene Saugrohr nur in gewissen Fällen anwendbar und Scheurer-Kestner bedient sich desselben ausschliesslich zur Feststellung des in Verbrennungsgasen obwaltenden Verhältnisses zwischen Sauerstoff und Stickstoff, also derjenigen Gase, welche vom Wasser in minimaler Menge aufgenommen werden. Aus diesem Verhältniss berechnet er, unter Hinzuziehung experimentell festgestellter Erfahrungssätze, die durch einen Rost hindurchgegangene und zur Verbrennung einer Steinkohle von bekanntem Kohlenstoffgehalt verwendete Luftmenge. Hinsicht-

Fig. 3.

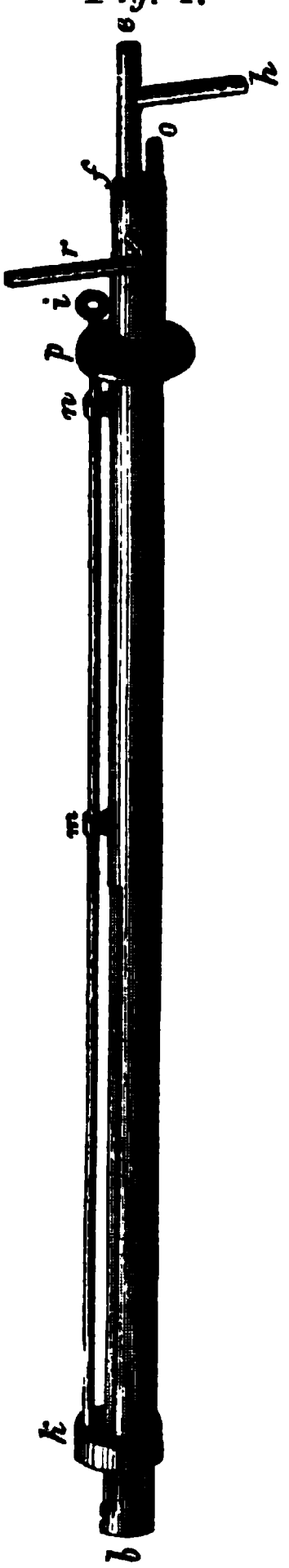
lich der Einzelnheiten seines Verfahrens muss auf die oben citirte Originalabhandlung verwiesen werden.

Ein anderes, ebenfalls von A. Scheurer-Kestner construirtes Auffangrohr für heisse Gase bewirkt deren Kühlung, ohne dass dieselben mit dem Kühlwasser in Berührung kommen. Dasselbe (Fig. 3) besteht aus einem 1 cm weiten und 70 cm langen Platinrohre *a b*, welches der Länge nach einen Schlitz von einigen Zehntel-Millimetern Weite besitzt, am Ende *b* mit einem Platinstopfen geschlossen und am Ende *a* an ein Kupferrohr *a e* angelöthet ist, welches in einem Liebig'schen Kühlrohre *f g* mit zwei Ansätzen *o* und *r* zum Eintritte und Austritte des Wassers liegt. Das Rohr *a e* ist bei *e* offen und trägt ein Ansatzrohr *h*, welches zur Wegnahme der verjüngten Probe dient, während die Hauptmenge des aspirirten Gases durch *e* abgeleitet wird. Die Ansaugung des Gases erfolgt unter Anwendung einer später zu beschreibenden Saugvorrichtung (s. d.) durch den Schlitz im Platinrohre und da dieser durch Russ leicht verstopft wird, was Unregelmässigkeiten in der Aufnahme und vielfache Unterbrechungen veranlasst, so ist zum Reinigen ein bewegliches Stäbchen *i k* mit einer in den Schlitz hineingreifenden Platinschneide *k* am Ende angebracht, welche von dem Ringe *l* getragen wird. Dasselbe geht in den Führungen *m* und *n* am Abkühlrohre, sowie durch die Scheibe *p*, welche zum Festhalten des Kittes, womit der Apparat am Ofen befestigt ist, dient, und damit keine Luft eindringen kann, ist das Stäbchen durch eine Kautschukplatte zwischen den Scheiben *p* und *q* gedichtet.

Man sieht, dass bei dieser Vorrichtung die Kühlung sich nicht mit auf das Platinrohr erstreckt. Bei der Empfindlichkeit des Platins gegen manche im Rauche und in heissen Schürgasen auftretende Stoffe (Kohlenstoff-Cyan-Arsenverbindungen, Metalldämpfe) kann dieses Rohr deshalb unter Umständen leicht brüchig und untauglich werden, selbst seine Schwerschmelzbarkeit einbüssen. Zieht man dazu in Betracht, dass

allein der Platinwerth eines Scheurer-Kestner'schen Auffangrohres etwa 150 Mark beträgt, so muss es wünschenswerth erscheinen, die Kühlung auf die gesammte Rohrlänge vorzunehmen, eine Abänderung, welche die durchgängige Anwendung unedlen Metalles gestatten würde. Entweder lässt sich für die hier in Betracht kommenden Zwecke das früher beschriebene Kühlrohr [1]) aus Kupfer verwenden, oder aber man kann das Scheurer-Kestner'sche Rohr in der Weise abändern, wie Fig. 4 es zu veranschaulichen sucht.

Fig. 4.



Zwei kupferne Rohre, ein weiteres *b f* und ein engeres *b e*, schiebt man in einander und löthet sie in der ganzen Länge der Berührungsstelle zusammen, sodass sie dort ein Ganzes bilden, in welches man nun einen entsprechend langen Schlitz durch die Doppelwandung einschneidet. Das Ende *b* ist geschlossen, durch das sich beinahe an dieses Ende erstreckende Rohr *o* wird das Kühlwasser zugeführt, welches den ganzen freigebliebenen Raum zwischen *b e* und *b f* erfüllt und dann bei *r* wieder austritt, von wo es durch einen Kautschukschlauch abgeleitet werden kann. *i k* ist der Ausputzer, der in den Führungen *m n* geht, in die Scheibe *p* stopfbüchsenartig eingedichtet ist und in den Ring *i* endigt; *e* bildet das offene Ende des Saugrohrs, durch welches die Hauptprobe abgezogen wird, während man die verjüngte Probe durch den Stutzen *h* entnimmt, in der Weise, wie diess später des Näheren beschrieben werden soll. (Vgl. unter Saugvorrichtungen.)

b) Die Saugvorrichtungen.

Zum Absaugen der Gasproben bedarf man geeigneter Saugvorrichtungen, von verschiedener Construction und Wirksamkeit. Letztere muss um so grösser sein, je beträchtlicher das Gasvolumen ist, welches in einem gegebenen Zeitraum entnommen

[1]) Anleitung z. chem. Unters. d. Industriegase, I. Abth., 16.

werden soll, und jedenfalls muss sie ausreichen, den Gasstrom aus seiner Richtung abzulenken und einen geringen Unterdruck im Saugrohre herzustellen. Deshalb erfordern Saugrohre, die mit einer weiten, oder vielen engeren Oeffnungen, oder mit einem Schlitz versehen sind, besonders kräftige Aspiratoren.

Die Saugvorrichtungen functioniren entweder ohne oder mit Anwendung von Flüssigkeit. Handelt es sich darum, einem Raum Gas zu entnehmen und dasselbe in einem Behälter abzusperren, ohne dass es mit einer Flüssigkeit in Berührung kommt, die darauf lösend oder verändernd einwirken könnte, so bedient man sich zweckmässig der sogenannten trockenen Gaspumpen aus Kautschuk [1]), wie solche in Fig. 5 abgebildet sind.

Fig. 5.

Dieselben wirken als Saug- und Druckpumpen und bestehen aus einem starkwandigen Behälter *A* mit beiderseitigen cylindrischen Ansätzen, in welche gedrehte und durchbohrte Holzspunde eingesetzt sind, die innerlich Ventile einfachster Construction (Lederplättchen mit Pappeverstärkung) tragen. An diese Spundverschlüsse sind Kautschukschläuche angesetzt, denen man zu besserer Unterscheidung verschiedene Längen gegeben hat; das kürzere, circa 20 cm lange Schlauchstück *a* bildet das Saugrohr, das längere von 40 cm, *b*, das Blas- oder Druckrohr. Beim Zusammendrücken des Behälters *A* mit der Hand oder dem Fusse entleert sich sein Gasinhalt durch *b*, beim Aufheben des Druckes nimmt das elastische Gefäss die frühere Gestalt wieder an und füllt sich dabei durch *a* mit einem neuen Quantum Gas. Durch fortgesetzten Wechsel in diesen Manipulationen lassen sich in Kürze bedeutende Mengen Gas an-

[1]) Bezugsquelle: Martin Wallach in Cassel, Preis 10 M. 50 Pf. für grössere, 7 M. 50 Pf. für kleinere, cylindrische.

saugen und weiterdrücken, in der Minute 12 bis 18 Liter, und die Ventile schliessen dicht genug, um einen Druck von mehreren Metern Wassersäule zu überwinden. Diese Vorrichtung ist höchst bequem, wenn es gilt, eine leere Flasche, eine Röhre, oder einen Kautschukballon mit dem zu untersuchenden Gase vollzupumpen, nur darf man sie selbstverständlich nicht mit Gasen in Berührung bringen, welche verändernd auf das Kautschuk einwirken, wie z. B. mit Chlor, Untersalpetersäure u. dgl. m. Derartige Gase müssen durch ein zwischen dem eigentlichen Saugrohr und dem Saugrohr der Pumpe eingeschaltetes Absorptionsgefäss beseitigt werden.

Es eignen sich die Kautschukpumpen ferner dazu, einen Gasstrom durch eine Flüssigkeit hindurch zu pressen und ihm durch diese den einen oder anderen Gasbestandtheil zu entziehen. Schon beim Zusammendrücken mit der Hand liefert das Kautschukgefäss, wenn es nicht zu gross ist, fast jedesmal annähernd dasselbe Gasvolumen und diese Gleichmässigkeit würde eine vollkommene werden, wenn man das Niederdrücken und Lüften mittelst eines geeigneten, exact arbeitenden Mechanismus bewerkstelligen wollte. Man hätte dann nur die Zahl der Spiele zu bestimmen und würde auf diese einfache Weise, wenn auch nicht absolut genau, so doch sehr annähernd das Gasvolumen ermitteln können, welches, so lange diese in Thätigkeit war, durch die Pumpe gegangen ist. Man bestimmt die Capacität einer Kautschukpumpe dadurch, dass man sie eine Reihe von Spielen machen lässt und das ausgepresste Gas(Luft-)volumen in einem mit Wasser gefüllten, in Cubikcentimeter getheilten Messcylinder auffängt. Mit jedem Spiel muss annähernd dieselbe Wassermenge verdrängt werden und der erhaltene Mittelwerth dient als Grundlage für spätere approximative Gasmessungen. Es kann diese mit dem Ansaugen und Weiterdrücken eines Gases verbundene Volumenbestimmung in Fällen, wo Raschheit und Einfachheit der Operation in erster, Schärfe der Bestimmung aber in zweiter Linie steht, äussert willkommen sein. Man wolle z. B., um nur einen Fall anzuführen, den Gehalt eines dünnen Röstgases an schwefliger Säure rasch und mit möglichst einfachen Hilfsmitteln bestimmen. Man wendet dann als Absorptionsflüssigkeit eine titrirte, mit Stärkelösung und saurem kohlensaurem Natrium versetzte Jodlösung an und presst mit Hilfe der Kautschukpumpe das Gas so lange in dieselbe ein, bis Entfärbung eingetreten ist. Aus der Zahl der Pumpenspiele und dem

Wirkungswerthe der angewendeten Cubikcentimeter Jodlösung folgt dann mit Hilfe einer einfachen Rechnung die Menge der vorhanden gewesenen schwefligen Säure in Volumprocenten. Ein ähnliches Princip hat G. Lunge bei Construction seines „minimetrischen“ Apparates (s. d.) angewendet, wie man sich auch in England bei der durch die Alcaliacte geforderten Untersuchung der den Schornsteinen der Sodafabriken entströmenden Gase auf Salzsäure einfacher, in diesem Falle metallner Saug- und Druckpumpen bedient, die mit jedem Kolbenhube ein bestimmtes Gasvolumen ansaugen und dasselbe mit jedem Kolbenniedergange in eine titrirte Alkali- oder Silberlösung pressen, bis die eintretende Reaction beendet ist.

Eine zweite Art von Vorrichtungen, um Gase anzusaugen, aufzusammeln und sie nach einer anderen Stelle überzuführen, beruht darauf, dass man ein als Aspirator wirkendes Gefäss völlig mit Wasser füllt und sodann durch den Ausfluss des Wassers das zu sammelnde Gas ansaugt. Dieses kann man dann durch erneuten Wasserzufluss wieder aus dem Sammelgefäss verdrängen.

Eine solche Saugflasche einfachster Construction wendet Ad. F. Weinhold [1]) an. Es ist eine Glasflasche von 8 bis 10 Liter Inhalt mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropfen, durch welchen zwei Glasröhren gehen, deren eine an der Unterfläche des Pfropfens endigt, während die andere bis fast auf den Boden der Flasche hinabreicht; letztere wird als Wasserrohr, erstere als Gasrohr bezeichnet. Nahe über dem Pfropfen sind beide Röhren horizontal umgebogen; die horizontalen Enden sind nur einige Centimeter lang und über dieselben werden kurze Kautschukschläuche geschoben, welche, ebenso wie der Stopfen, mit Bindfaden festgebunden werden müssen, wenn man nicht mit blossem Wasser arbeitet, sondern als Sperrflüssigkeit ein Oel verwendet. Auf die Kautschukschläuche kommen Quetschhähne, von denen der zum Wasserrohr gehörige regulirbar, mit Schraube versehen, sein muss. Nachdem man die Flasche vollkommen mit der Sperrflüssigkeit (Wasser, nach Befinden mit einer Oelschicht bedeckt) gefüllt hat, verbindet man ihr Gasrohr durch einen Kautschukschlauch mit dem Saugrohr des Ofens, welchem die Gasprobe entnommen werden soll, beseitigt aber vorher die in der Rohrleitung stehende Luft durch Ansaugen mit dem Munde,

---

[1]) Ad. F. Weinhold, Dingl. pol. J., 219. 411.

oder einem kleinen Injector, als welchen man eine Kautschukpumpe verwenden kann. Natürlich muss nach erfolgtem Aussaugen das Ende des Kautschukrohrs geschlossen werden, weil in der mit dem Ofen communicirenden Rohrleitung Unterdruck stattfindet und im anderen Falle äussere Luft wieder in dieselbe eindringen würde. Dieses Schliessen bewirkt Weinhold einfach durch Zusammendrücken mit den Fingern; statt dessen kann man auch das Saugrohr mit dem Luftrohr gleich von Anfang durch einen Kautschukschlauch verbinden und diesen in unmittelbarer Nähe des letzteren mit einem T-Ansatz versehen, dessen Abzweigung mit der Pumpe in Verbindung steht und der für gewöhnlich mit einem Quetschhahne verschlossen ist. Derartige T-Rohre aus Kautschuk sind sehr zweckmässig und lassen sich in vielen Fällen verwenden. [1])

Nachdem auf solche Weise die Communication zwischen dem Saugrohre des Ofens und der als Aspirator fungirenden Flasche hergestellt worden ist, setzt man an das Wasserrohr der letzteren einen etwa 80 cm langen Kautschukschlauch an, versieht diesen mit einem Schraubenquetschhahn und leitet durch Saugen mit dem Munde das Auslaufen des Wassers ein, welches man durch Stellung der Schraube geeignet regulirt. In dem Maasse, als das Wasser abläuft, füllt sich dann die Flasche mit dem durch das Gasrohr nachströmenden Gase.

Einen ähnlichen zum Absaugen, Aufsammeln und gleichzeitigen Messen von Gasen geeigneten Apparat empfiehlt C. Stöckmann. [2]) Derselbe besteht aus einer etwas blau oder grünlich gefärbten gewöhnlichen Säureflasche *(A)*, deren Hals durch einen dreifach durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen ist. (Fig. 6.) Die eine Durchbohrung trägt ein bis auf den Boden der Flasche reichendes, aussen umgebogenes Glasrohr *a*, das Wasserrohr, eine andere das kurz unter dem Stopfen mündende Gasrohr *b*, die dritte ein Thermometer *t*. Ueber die Röhren *a* und *b* sind Schläuche geschoben, welche man mit Quetschhähnen versieht, der an *a* befindliche Schlauch mündet am anderen Ende in eine Glasröhre aus, die in das mit Wasser gefüllte Becherglas *B* eintaucht. Die so armirte Flasche stellt man auf ein mit drei Stellschrauben versehenes Brett und bringt dieses genau in horizontale Lage.

---

[1]) Bezugsquelle: Franz Hugershoff in Leipzig, Schillerstrasse 3.

[2]) C. Stöckmann, Die Gase des Hohofens und der Siemens-Generatoren, Ruhrort 1876, S. 4.

Um die Flasche *A* als Aspirator zu benutzen, füllt man sie vollkommen mit Wasser, verbindet *b* mit dem Saugrohre des

Fig. 6.

Raums, welchem man eine Gasprobe zu entnehmen gedenkt, setzt sodann das Heberrohr *a* in Thätigkeit, wobei man darauf zu achten hat, dass dasselbe, nachdem es in die in *B* befindliche Flüssigkeit eingetaucht worden ist, stets gefüllt bleibt, und saugt auf diese Weise zunächst soviel (500 bis 1000 cc) Gas an, dass man sicher ist, alle Luft aus den Rohrleitungen verdrängt zu haben. Dann wird der an *b* befindliche Kautschukschlauch, nachdem man ihn mittelst der Finger oder eines Quetschhahns geschlossen hat, vom Glasrohr abgezogen, durch Heben des Gefässes *B* das Wasser zum Rückfliessen gebracht und der Gasinhalt der Flasche wieder verdrängt und erst wenn das Wasser bei *b* auszufliessen beginnt, der Kautschukschlauch wieder angesetzt. Nun ist der Apparat zur eigentlichen Probenahme vorgerichtet; man senkt das Wassergefäss *B*, um den Heber in Thätigkeit zu setzen, worauf mit dem Oeffnen des an *b* befindlichen Quetschhahns das Gas angesaugt wird. Der Gang wird so regulirt, dass sich in etwa 2 Stunden 3000 cc Gas in der Flasche sammeln.

Da nun am Orte der Probenahme, z. B. in der Nähe eines Ofens, die Temperatur gewöhnlich höher ist, als im Labora-

torium, so wird nach dem Transport der Flasche in letzteres, mit der eintretenden Abkühlung und Volumenverminderung des Gases, durch das Heberrohr *a* Wasser aus *B* nach *A* fliessen, bis mit der Temperatur auch die Druckdifferenz ausgeglichen ist. Sobald dies geschehen, klebt man auf die Wasserlinie des Gefässes *A* eine Papiermarke *m* von der Grösse einer gewöhnlichen Briefmarke. Auf dieser zieht man genau an der Wassergrenze eine scharfe Bleistiftlinie. In einer schwach blau oder grün gefärbten Flasche ist die Wassergrenze besonders gut zu sehen, sie erscheint nämlich als eine feine schwarze Linie; infolge dessen fällt die hinterherige Messung des Gasvolumens so genau aus, dass sich auf 3000 cc nur Schwankungen von 1 bis 1,5 cc ergeben.

Fig. 7.

Hat man öfters ein bestimmtes, sich gleichbleibendes Gasvolumen an-, vielleicht auch durch eine Flüssigkeit hindurchzusaugen, so kann man mit Vortheil die einfache Vorrichtung benutzen, welche in Fig. 7 abgebildet ist. Dieselbe besteht aus zwei Messkolben von ½ oder 1 Liter Inhalt, welche auf einem Holzgestell in verschiedenem Niveau übereinandergestellt und durch Glas- und Kautschukrohre heberartig mit einander verbunden sind.

Man denke sich *A* bis zur Litermarke mit Wasser gefüllt, *a* mit dem Saugrohre, beziehentlich einem eingeschalteten Absorptionsgefäss, verbunden; setzt man jetzt durch Ansaugen bei *b* das Heberrohr in Thätigkeit, so fliesst das Wasser aus *A* nach *B* über, während eine seinem Volumen entsprechende Gasmenge nachgesaugt wird. Will man einen zweiten Versuch vornehmen, so hat man nichts weiter zu thun, als den nun mit Wasser gefüllten Kolben *B* hoch, *A* dagegen tief zu stellen, und selbstverständlich

kann man diesen Wechsel beliebig oft wiederholen. Auch hier lässt sich die Geschwindigkeit des Ausflusses durch einen eingeschalteten Schraubenquetschhahn reguliren.

Im Anschluss hieran sei eines automatisch wirkenden Saugapparates gedacht, welcher den Zweck hat, die Luft unterirdischer Baue, insbesondere diejenige der von Schlagwettern heimgesuchten Kohlengruben, unausgesetzt an die Erdoberfläche und in ein Untersuchungslocal zu befördern, um sie dort jeden Augenblick auf ihren Gehalt an leichtem Kohlenwasserstoffgas prüfen zu können. Dieser „Apparat zur Analyse der Grubenluft“ ist von M. A. Lemaire-Douchy construirt worden und war auf der im Jahre 1876 in Brüssel stattgehabten *Exposition d'hygiène et de sauvetage* ausgestellt.[1])

Bekanntlich tritt in den Strecken der Kohlengruben Explosionsgefahr ein, wenn der Gehalt der Grubenluft an leichtem Kohlenwasserstoffgas sich in den Grenzen von 6 bis 16 Volumen-Procent bewegt und man kann annehmen, dass bei einem Gehalte von 9,5 Volumen-Procent diese Gefahr am grössten ist. Um sich nun jederzeit über die augenblickliche Beschaffenheit der Grubenluft unterrichten zu können, schlägt Lemaire-Douchy vor, sämmtliche Abbaustrecken der Kohlengrube mit einem Netze von eisernen oder Kautschuk-Röhren zu durchziehen und deren Hauptrohr nach einem continuirlich wirkenden Saug- und Druckapparat zu führen, welcher die aus der Tiefe geholte Gasprobe in stetem Strom ins Laboratorium befördert, woselbst man sie der Untersuchung unterwirft.

Der erwähnte Saugapparat, dessen nicht ganz verständliche Abbildung in Fig. 8 wiedergegeben ist, besteht aus zwei Recipienten *A* und *B*, welche durch den auf der Rotationsachse *R* aufliegenden Balancier *P* in senkrechter Richtung wechselsweise auf- und niederbewegt werden können. In der beigefügten Abbildung befindet sich *B* auf dem höchsten Punkte und ist deshalb durch den Hebel *S* in der Sperre und im Gegengewicht gehalten. In denselben fliesst durch die Röhre *F* und den Hahn *G* Wasser ein, gleichzeitig ist der Hahn *J*, welcher den Recipienten mit der Grube in Verbindung setzt, geschlossen, die Hähne *KK* dagegen, welche seine Communication mit dem Laboratorium bewirken, sind geöffnet, und so strömt sein Gasinhalt stetig nach der Untersuchungstätte über.

---

[1]) A. Habets, Revue universelle, 1877, t. I, 94.

Während dies geschieht, ist der die beiden Recipienten verbindende Hahn *G'* geschlossen und das im Recipienten *A* enthaltene Wasser im Ausströmen durch *H* begriffen. Da nun

Fig. 8.

---

andererseits der Hahn *J'* geöffnet, die Hähne *K' K'* aber geschlossen sind, so saugt der Recipient *A* durch die Rohrleitung *T* Gas aus der Grube an. Während sich derselbe damit füllt, ist Recipient *B* voll Wasser gelaufen und in diesem Momente erfolgt eine Schwengelbewegung um die Achse *R*, der Recipient *B* sinkt nieder und an seiner Stelle wird *A* bis zum höchsten Punkte emporgehoben. Gleichzeitig vollzieht sich mit Hilfe der Hebeschaftsperren *M M'* und *N N'* eine Umstellung der Hähne und es erfolgt nun dasselbe Spiel in entgegengesetzter Weise. Die Function dieses Apparates ähnelt also derjenigen der bekannten Schaukeltröge.

Es geht aus dem Vorstehenden hervor, dass der Lemaire-

Douchy'sche Apparat die Gase desjenigen Theiles der Grube, welcher mit der Röhre *T* in Verbindung steht, continuirlich und wechselsweise durch den einen oder den anderen Recipienten ansaugt und ununterbrochen nach dem Laboratorium entsendet. Dort strömen sie einestheils einer Davy'schen Sicherheitslampe zu, welche das Vorhandensein von Grubengas durch Verlängerung ihrer Flamme bekundet; anderntheils werden sie in eine Carcel-Lampe eingeführt, in welcher das explosible Gasgemenge zur Verbrennung gelangt. Die dabei entwickelte Wärme bewirkt die Ausdehnung einer darüber liegenden Metallstange, welche infolge dessen auf eine Nadel und durch diese wieder auf ein electrisches Läutewerk wirkt.

Lemaire-Douchy selbst nennt seinen Vorschlag einen theoretischen Versuch, der die Möglichkeit darthun soll, „auf der Oberfläche der Erde Erscheinungen zu sehen und zu beobachten, welche in den Eingeweiden der Erde vorgehen und die man, so zu sagen, bis auf diesen Tag noch nicht beobachten konnte". Ein solcher Versuch ist an sich gewiss anerkennenswerth, indess hat A. Habets wohl Recht, wenn er dem beschriebenen Apparat keine Bedeutung als zuverlässiges Warnungs- und Sicherungsmittel zuerkennt.

Bei der dritten Art von Saugvorrichtungen, deren Besprechung hier Platz finden möge, wird das Gas durch einen fliessenden Wasserstrahl mit fortgerissen. Ihr gehören die kräftigst wirkenden, unter Umständen selbst den Druck der Atmosphäre überwindenden Aspiratoren an, deren ersten und vollkommensten uns Bunsen in seiner Wasserluftpumpe geliefert hat.[1]) (Fig. 9.)

Die Wirksamkeit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe beruht auf der Herstellung und continuirlichen Erhaltung der Toricelli'schen Leere eines Wasserbarometers und sie ist derart, dass sie eine Luftverdünnung bis auf 6 ^{mm} Quecksilberdruck gestattet. Der Apparat selbst besteht im Wesentlichen aus dem cylindrischen Glasgefässe *A*, in dessen obere Verjüngung ein engeres Glasrohr eingeschmolzen ist, welches einerseits mit dem Glasgefässe *B* communicirt, andererseits sich beinahe bis in die untere Verjüngung von *A* erstreckt, woselbst es in eine feine Oeffnung endet. An diese untere Verjüngung ist ein 8 ^{mm} weites 10 bis 12 ^{m} langes Bleirohr *b* vertical angesetzt, dessen unteres

---

[1]) R. Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm., CXLVIII, Heft 3.

Ausgangsende man aufbiegt, so dass es einen Wasserverschluss zu bilden vermag. Der seitliche Rohransatz *a* steht mit der Wasserleitung in Verbindung, der Wasserzufluss lässt sich durch einen starken Schraubenquetschhahn völlig absperren, durch einen zweiten ein- für allemal reguliren. Lässt man nun durch *a* Wasser einfliessen, so füllt sich das Bleirohr *b* mit einer das Gewicht der Atmosphäre balancirenden Wassersäule und der nachfliessende Wasserstrom reisst durch *c* Luft mit sich, um sie erst am unteren Austrittsende des Bleirohrs wieder freizugeben. Bleibt *c* geöffnet, so findet ein fortgesetztes, starkes Ansaugen von Luft statt, so lange der Wasserzufluss nicht unterbrochen wird; schliesst man dagegen *c* oder einen damit communicirenden Raum ab, so erfolgt Luftleere, entsprechend der Toricelli'schen Leere des so gebildeten Wasserbarometers. Die Einschaltung des Gefässes *B* ist für den Zweck der Aspiration unwesentlich; es soll jenes namentlich zur Condensation etwa mitgerissener Flüssigkeit dienen, die man zeitweilig durch *f* ablassen kann. *d* vermittelt die Verbindung mit einem Quecksilbermanometer, welches das Fortschreiten der Evacuation angiebt, *e* ist die Fortsetzung des Saugrohrs *c* und wird mit dem Raum verbunden, den man auspumpen, oder aus dem man eine Gasprobe absaugen will. In letzterem Falle schaltet man das Aufbewahrungsgefäss, z. B. eine Weinhold'sche oder Stöckmann'sche Flasche, zwischen das Saugrohr des Raums, dem man die Probe entnehmen will, und die Wasserluftpumpe ein und lässt nun letztere so lange in Thätigkeit, bis man sicher ist, dass der Luftinhalt der Flasche vollkommen durch das nachdringende Gas ersetzt ist, wozu wenige Minuten ausreichen. Soll die Absaugung langsam erfolgen, so bewirkt man die Regulirung mit Hilfe eines bei *e* angesetzten Schraubenquetschhahns.

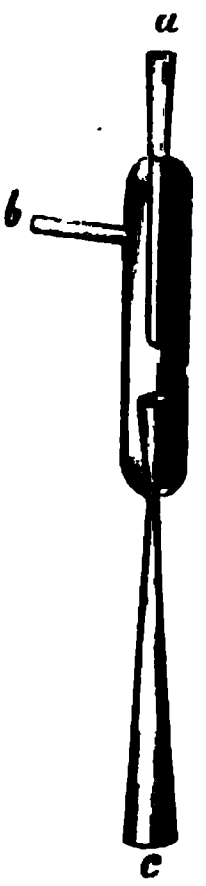
Fig. 9.

Die Bunsen'sche Luftpumpe [1]) hat die grosse Annehmlichkeit, dass sie, hinlängliche Fallhöhe vorausgesetzt, ausserordentlich kräftig, gleichmässig und dabei selbstthätig arbeitet. Soll dieselbe nur als Aspirator fungiren, so bedarf es des langen Fallrohrs nicht und je nach dem Hinderniss, das es zu überwinden gilt (Essenzug, Druck der Flüssigkeitssäule in einer Waschflasche u. A. m.), wird es in den meisten Fällen genügen, einen etwa meterlangen Kautschukschlauch mit aufgebogenem Glasrohrende als Fallrohr anzuwenden.

Vorrichtungen, die in gleicher Weise wirken, kann man sich übrigens sehr leicht selbst durch Zusammenlöthen einiger Stücken Bleirohr von verschiedener Weite herstellen. [2]) Man erreicht auf diese Weise namentlich den Vortheil der Unzerbrechlichkeit.

Ein kleiner, sehr brauchbarer Apparat, dessen Wirksamkeit auf demselben Principe beruht, ist ferner der Finkener'sche Sauger [3]) (Fig. 10.). Seine Einrichtung ist leicht verständlich. Durch das zur Spitze ausgezogene Rohr *a* strömt Wasser unter dem Druck der Wasserleitung ein, ergiesst sich in das oben glockenförmig ausgeschweifte, in der Mitte verengte und nach unten wieder erweiterte Rohr *c* und saugt dabei durch *b* Luft an. Sobald der Wasserstrahl hinlängliche Pressung besitzt, genügt der kurze Rohrstutzen *c* als Abfallrohr vollkommen. Dr. Tieftrunk [4]), Chemiker des städtischen Erleuchtungswesens in Berlin, kann die Wirkung des Finkener'schen Saugers nicht genug loben und erklärt ihn als geradezu unentbehrlich für den Gaschemiker, auch in solchen Fällen, wo keine Wasserleitung mit mehreren Atmosphären Druck zu Gebote steht. Nach seiner Angabe saugte der kleine Apparat noch bei einer Druckhöhe von nur 8 bis 9 m ein beinahe $\frac{1}{2}$ cbm betragendes Gasvolumen in der Stunde an.

Fig. 10.



Der Finkener'sche Sauger kann als Vorläufer der sogenannten Wasserstrahlpumpen angesehen werden, wie

---

[1]) Bezugsquelle: C. Desaga in Heidelberg. Preis, complett, ohne bleiernes Fallrohr, 22 Mark.

[2]) Vergl. Deutsche Industrie-Ztg. 1869, 462.

[3]) Bezugsquelle: Leppin & Maschke, Berlin, alte Jacobsstr. 83. Preis 3 Mark.

[4]) Tieftrunk, Briefl. Mitth.

solche von ausgezeichnetster Wirksamkeit durch Arzberger und Zalkowsky, sowie von H. Fischer construirt worden sind.

Die ursprüngliche Arzberger'sche Wasserstrahlpumpe [1]) musste mittelst eines Bretes an der Wand befestigt werden und war, um ihre Wirkung beobachten zu können, mit einem Quecksilbermanometer versehen. Der Mechaniker Paul Böhme in Brünn hat derselben bequemere Gestaltung gegeben, indem er sie mit einem transportablen, eisernen Stativ versah und das Quecksilbermanometer durch ein kleines Federmanometer ersetzte. Die so abgeänderte Wasserstrahlpumpe [2]) wird ihrer äusseren Gestalt nach durch Fig. 11 veranschaulicht. Das Saugrohr *B* vermittelt die Communication der Pumpe mit dem zu evacuirenden Raume sowohl, wie mit dem Federmanometer und zwar durch einen Hahn, welcher drei verschiedene Stellungen zulässt (Fig. 12). Stellung I bewirkt die Communication des Saugrohrs mit dem Pumpenkörper, Stellung II schliesst diese Communication ab und Stellung III gestattet den Luftzutritt in das Saugrohr von aussen, während die Communication mit dem Pumpenkörper verschlossen bleibt. Das Rohr *A* wird mit dem Hahne der Wasserleitung verbunden, während *C* den Abfluss des zugeströmten Wassers und der durch dasselbe mitgerissenen Luft vermittelt.

Fig. 11.

Fig. 12.

Ist Alles zur Evacuation vorgerichtet, so ertheilt man dem Hahn die Stellung I und öffnet — nicht zu rasch — den Wassereinlass, wonach das Manometer sofort die eingetretene Luftverdünnung anzeigt. Sobald deren höchster Grad erreicht ist, kann der Lufthahn die Stellung II erhalten und der Wasserzufluss abgesperrt werden.

[1]) Arzberger, Ann. d. Chemie u. Pharm., 1875, Bd. 176, S. 327.

[2]) Bezugsquelle: Paul Böhme, Mechaniker in Brünn, Neugasse, Antongasse Nr. 5. Preis 33 Mark; vernickelt 38 Mark; Stativ 5 Mark.

Es ist Regel, immer zuerst den Lufthahn und dann erst den Wasserhahn zu schliessen, weil im entgegengesetzten Falle die Pumpe Wasser ansaugt. Nicht nur vor dem völligen Absperren, sondern auch bei blosser Verminderung der Saugwirkung muss allemal der Lufthahn zuerst geschlossen und durch Umdrehung bis in die Stellung III die Luftverdünnung vermindert oder ganz aufgehoben werden, ehe man den Wasserzufluss verringert. Nach kurzem Gebrauche der Pumpe wird es dem Laborirenden zur Gewohnheit, zuerst den Lufthahn und dann den Wasserhahn anzufassen.

Der Kautschukschlauch, welcher die Verbindung der Luftpumpe mit der Wasserleitung vermittelt, muss starkwandig sein und einen inneren Durchmesser von 5 bis 9 ^{mm} besitzen. Je weniger Ueberdruck in der Wasserleitung vorhanden ist, um so grösser hat man die Schlauchweite zu wählen. Der zur vollständigen, bis zur Tension der Wasserdämpfe reichenden Evacuation erforderliche Ueberdruck beträgt circa 10 ^{m}.

Durch eine veränderte Bohrung ist es neuerdings Arzberger gelungen, dieselbe Wirkung schon bei einem Ueberdruck von 4 bis 5 ^{m} Wassersäule zu erreichen, doch ist in diesem Falle ein weiteres Zuflussrohr und ein vermehrtes Wasserquantum erforderlich. (Bezugsquelle und Preis dieselben.)

Das Ablaufrohr der Pumpe wird mit einem Kautschukschlauch verbunden, welcher weder bedeutende Länge noch Wandstärke zu besitzen braucht, nur darf sein Durchmesser nicht enger sein, als die weiteste Stelle des Ablaufrohrs und ausserdem soll er an keiner Stelle eingeknickt werden.

Die Arzberger'schen Wasserstrahlpumpen sind von vorzüglicher Wirksamkeit und in ihrer Handhabung höchst bequem.

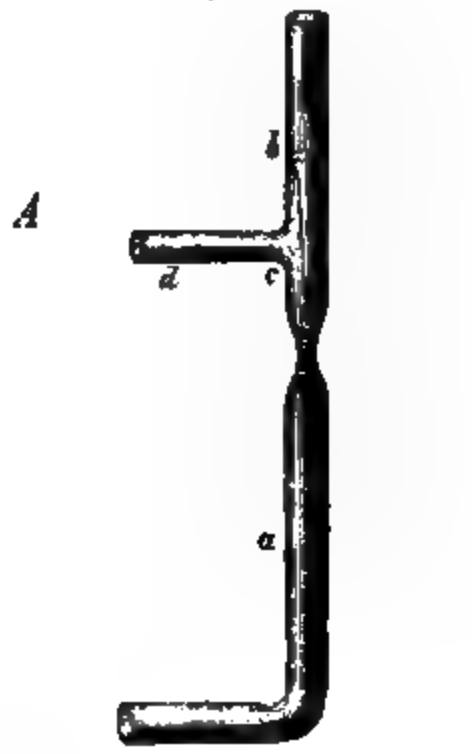
Eine andere Wasserstrahlpumpe, welche sich gegenwärtig grosser Aufnahme erfreut, ist die von H. Fischer in Hannover construirte.[1]) Dieselbe ist in Fig. 13 im Durchschnitt und zwar in halber natürlicher Grösse abgebildet. Das Wasser tritt bei *A* ein, strömt durch die 1 ^{mm} weite Düse *a*, reisst die durch *B* eintretende Luft mit sich fort, passirt die Enge bei *b* und fliesst bei *C* ab. Die drei Rohrmündungen *A*, *B* und *C* können durch Gummischläuche mit den entsprechenden Leitungen verbunden werden, der Hals *D* wird in ein Stativ eingeklemmt.

---

[1]) H. Fischer, Dingl. pol. J., 221, 136, und 225, 105; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1877, 342.

Die Pumpe kann daher auf jedem Tisch verwendet werden, der mit Wasserzufluss und Ableitung versehen ist. Da bei den meisten Arbeiten die genaue Kenntniss der Luftverdünnung nicht erforderlich ist, so ist nur ein 50 mm grosses Vacuummeter (Schinz'sche Röhre) auf die Pumpe geschraubt, welches die Handlichkeit derselben nicht wesentlich stört. Bei einem Wasserdruck von 10 m liefert die Pumpe ein Vacuum, das nur 1 bis 2 cm

Fig. 14.



vom Barometerstand abweicht; sie gebraucht hierzu verhältnissmässig wenig Wasser und kann nicht leicht in Unordnung kommen. Nur wenn durch Druckschwankungen in der Wasserleitung momentan geringere Luftverdünnungen erzielt werden, als die bereits erzeugte, kann es vorkommen, dass das abfliessende Wasser in das Vacuum zurückgesogen wird. Um diesem Uebelstande zu begegnen, ist die Pumpe neuerdings mit selbstthätigem Rückschlagventil versehen worden, welches im Rohre *B* angebracht ist. [1])

[1]) Bezugsquelle: Dreyer, Rosenkranz & Droop, Hannover, Fabrikstr. 4. Preis der Wasserstrahlpumpe incl. Rückschlagventil 17 Mark 50 Pf., des Vacuummeters 12 Mark 50 Pf., des Stativs 1 Mark.

Als äusserst einfache Saugpumpe verdient endlich diejenige von C. Bulk hier erwähnt zu werden. [1]) Sie besteht (Fig. 14) aus einem etwa 12 cm langen, nahe seinem oberen Drittel ausgezogenen Glasröhrchen *a*, welches bei *b* mit einem engeren bis zur Schnürung reichenden Röhrchen und bei *c* mit einem Seitenrohr *d* verschmolzen ist. Ein in das Rohr *d* eingeleiteter Wasserstrahl muss unterhalb der Verengung, den weiteren Raum erfüllend, seine Geschwindigkeit verringern und daher aus dem mittleren Rohr Luft ansaugen. Allein nicht selten fährt, statt eines geschlossenen, nur durch Luftblasen unterbrochenen Wasserstrahls, ein unzusammenhängender, schwachrotirender Wasserbüschel aus der Verengung, der nur einen schwachen Luftstrom nach sich zieht. Dieser Uebelstand wird völlig beseitigt und ein rasches Schliessen der Wassermassen unterhalb der Schnürung bewirkt, wenn man durch Biegung oder seitliches Aufblasen des Rohrs *a* die Rotation des Wasserstrahls aufhebt. Diese Bedingung vorausgesetzt, saugt der winzige Apparat so energisch und so reichlich Luft an, dass es bei einer Wassersäule von 10 m Höhe gelingt, eine Quecksilbersäule von 7,20 mm Höhe zu heben und pro Minute etwa 0,5 Liter Luft anzusaugen. Der Apparat saugt auch schon bei geringem Wasserdruck und in jeder Lage einen reichlichen und gleichmässigen Luftstrom an und empfiehlt sich daher um so mehr als Aspirator, als er durch beliebig lange Kautschukröhren mit den Zu- und Abflüssen einer Wasserleitung in Verbindung gesetzt und an jeder Stelle des Arbeitstisches aufgestellt werden kann. [2])

Der Bulk'sche Saugapparat lässt sich auch als Druckpumpe verwenden, indem man sein Abflussrohr in den einen Tubulus einer dreihalsigen Woulff'schen Flasche einsetzt, den zweiten Tubulus mit einem langen, weiten Steigrohr und den dritten mit einem zur Spitze ausgezogenen Blasrohr versieht. Die Pressung des erzeugten Luftstroms hängt dann von der Höhe des Steigrohrs und der in diesem stehenden Wassersäule ab.

Ein ähnliches Wassergebläse, welches ebensowohl als Saugvorrichtung dienen kann, hat O. Knublauch construirt. [3])

---

[1]) Bulk, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1876, 1871; Dingl. pol. Journal, 225, 81.

[2]) Bezugsquelle: Mechaniker Herbeck in Elberfeld.

[3]) O. Knublauch, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1875, 168; Dingl. pol. J., 221, 135. Bezugsquelle: Warmbrunn, Quielitz & Co. in Berlin.

Dasselbe ist von H. Fischer [1]) verbessert und zu erhöhter Wirksamkeit gebracht worden. Bei 1,5 at. Druck in der Wasserleitung verbrauchte es in einer halben Minute 18 Liter Wasser und gab 130 mm Druck, bei 1 at. in gleicher Weise 16 Liter Wasser und gab 104 mm Druck, bei 0,9 at. 15 Liter Wasser und gab 80 mm Druck. [2]) Selbstverständlich kann man auch diese Vorrichtungen zum Absaugen von Gasproben benutzen, wobei man gleichzeitig Gelegenheit findet, den unter Pressung ausströmenden Gasstrahl auf seine ohngefähre Beschaffenheit, z. B. auf Geruch, Reaction, Brennbarkeit u. dgl. m. zu prüfen.

A. Scheurer-Kestner verwendete bei Ausführung seiner ausgezeichneten Untersuchungen über die Verbrennung der Steinkohle [3]) ebenfalls eine Saugvorrichtung, welche sich auf das Mitreissen eines Gasstromes durch fliessendes Wasser gründet. Die Wirksamkeit derselben war eine so bedeutende, dass durch sie ungefähr $^1/_{1000}$ des gesammten in einen Schornstein abziehenden Gasquantums abgesaugt wurde; diesem Tausendstel entnahm Scheurer-Kestner wieder $^1/_{250}$ bis $^1/_{500}$ als Durchschnittsprobe, so dass letztere ungefähr $^1/_{500000}$ sämmtlicher Verbrennungsproducte enthielt und sehr annähernd als richtiges Mittel angesehen werden konnte.

Diese einfache, aber sinnreiche Einrichtung, deren sich Scheurer-Kestner bei der Wegnahme von Gasproben aus Feuerungsanlagen verschiedener Art, namentlich aus Dampfkesselfeuerungen, bediente, ist in Fig. 15 abgebildet. Dieselbe gestattet, von den nach dem Schornstein abziehenden Gasen ununterbrochen und während der ganzen Dauer eines Schürversuchs einen Theil abzuleiten, so dass das Volumen der genommenen Hauptprobe mehrere Kubikmeter beträgt. Ihr entzieht man dann gleichzeitig, also während des Absaugens, einen mehrere Zehntelprocente betragenden Durchschnitt.

Als Saugrohr dient die in Fig. 3 (S. 11) abgebildete Röhrencombination aus Platin und Kupfer. Das aus Platin bestehende Schlitzrohr *a b* kommt in den die Gase abführenden Zug zu liegen, während das kupferne Ende *c a* in eine im Mauerwerke

---

[1]) H. Fischer, Dingl. pol. J., 221, 135, u. 225, 105.

[2]) Bezugsquelle: Dreyer, Rosenkranz & Droop in Hannover. Preis 70 Mark.

[3]) A. Scheurer-Kestner, Bull. de la Société industrielle de Mulhouse, 1868; Civilingenieur, N. F., XV, 121.

des Ofens angebrachte Oeffnung dicht eingelassen wird, derart, dass man seine Schlussscheibe *p* mit weichem Thonlutum bedeckt und dann fest an die Wandung des Gemäuers andrückt. In umstehender Abbildung ist nur diese Schlussscheibe mit den Rohrenden *e* und *h* sichtbar, während man sich das eigentliche Saugrohr als im Ofen liegend zu denken hat.

Das dem Saugrohr zugehörige Ende *e* ist nun durch einen Kautschukschlauch mit dem Bleirohre *v* verbunden, welches wieder an ein anderes Bleirohr *y z* angelöthet ist. Oeffnet man den Hahn *y*, so läuft durch dasselbe Wasser aus einem hochgestellten Reservoir oder der Wasserleitung ab und durch geeignete Stellung der beiden Hähne *y* und *x* kann man im Rohre *v* und mithin auch in dem in den Ofen oder den Schornstein eingelassenen Saugrohr *e* ein Saugen herstellen, dessen Stärke von der Länge des Rohrs *y z* und von der ausfliessenden Wassermenge abhängig ist. Das durch *e v x* angesogene Gas folgt dem Wasser nach einem Blechbehälter, in welchem sich beide separiren; bei der aus der Figur ersichtlichen, etwas abgeänderten Einrichtung desselben fliesst das Wasser durch *o* ab, während das Gas durch *t* nach einer Gasuhr strömt, woselbst man sein Volumen misst, um es dann unbenutzt ins Freie entweichen zu lassen. Die auf diese Weise weggenommene, oft Cubikmeter betragende Gasmenge würde die Hauptprobe darstellen.

Gleichzeitig mit diesem Hauptgasstrom saugt man, von diesem abzweigend, durch das Rohr *h* einen schwachen Nebenstrom ab, zu dessen Auffangung und Absperrung sich Scheurer-Kestner eines später genauer zu beschreibenden Quecksilbergasometers bedient (s. Sammelgefässe). Dieses Gasometer steht auf einem eisernen Bleche mit aufgebogenen Rändern, welches beim Füllen etwa überfliessendes Quecksilber nicht weglaufen lässt; dasselbe rinnt vielmehr durch das eiserne Rohr *a' b'* nach einem untergestellten Gefäss ab. Zwei Träger, welche durch *c' c'* angedeutet worden sind, nehmen das Quecksilbergefäss auf, aus welchem das Gasometer gefüllt wird, und hierzu dient ein durch den oberen Hals *a* des Gasometers eingeführter Glasheber. Die Röhren *d' c'* dienen zum Füllen des Kühlrohrs; *d'* führt aus der Wasserleitung kaltes Wasser zu, *e'* bringt dasselbe nach dem Passiren des Kühlrohrs in erwärmtem Zustande zum Abfluss. Der mit *a b* bezeichnete Theil des Saugrohrs (Fig. 3) fängt durch den Schlitz auf seine ganze Länge Gas auf, wenn darin eine Depression von einigen Millimetern Quecksilbersäule erhalten wird. Die Stellung der Hähne

Fig. 15.

x und *y* hat sich nach dem pro Zeiteinheit aus *t* austretenden mittelst Gasuhr gemessenen Gasvolumen zu richten; letzteres betrug bei den Scheurer-Kestner'schen Versuchen 4 bis 5 Liter pro Minute. Während dieses Gasquantum durch *e* austritt und von da durch die Saugvorrichtung nach *t* weiter befördert wird, leitet man mit Hilfe des als Aspirator wirkenden Quecksilbergasometers durch *h* den schwachen Nebenstrom ab, welcher als eigentliche Durchschnittsprobe zur Auffangung gelangen soll. Sobald die Aspiration beginnen soll, muss das Gasometer mit dem Rohre *h* in Verbindung gesetzt werden, ohne dass Luft zuzutreten vermag. Man öffnet daher die Hähne der Röhren *c* und *b* und schliesst *d*; hierauf füllt man durch *a* Quecksilber ein, bis es bei *b* auszufliessen beginnt, worauf man dessen Hahn schliesst und in *a* so lange Quecksilber nachgiesst, bis sowohl das Gasometer, wie seine Röhren vollkommen gefüllt sind. Dann verbindet man das Rohr *a* mittelst eines Kautschukschlauchs mit dem Rohransatz *h*, nachdem man vorher mit dem Munde die in jenem befindliche Luft abgesaugt und denselben darauf durch Zusammenpressen seines Endes zwischen den Fingern geschlossen hat. Lässt man nun das Quecksilber durch die Oeffnung der Röhre *d* in den untergestellten Behälter ablaufen, so tritt in gleichem Maasse durch *a* das Gas in das Gasometer ein. Damit dieses Einströmen gleichmässig und nicht stossweise erfolge, muss das untere Ende der Röhre *a* zu einer Spitze ausgezogen werden.

Ist der Apparat derartig in Gang gebracht, so braucht man nur von Zeit zu Zeit den Krätzer in dem Schlitze der Auffangröhre hin und her zu schieben, um die Aspiration in gutem Gang zu erhalten. Man braucht übrigens bloss die Differenz der Quecksilbersäulen im Gasometer und in der Manometerröhre zu beachten, um zu erkennen, ob der Schlitz gehörig offen ist. Diese Differenz betrug bei Scheurer-Kestner's Versuchen 2 bis 3 ^{mm}, stieg aber, sobald der Schlitz sich zu verstopfen anfing, merklich und ging dann nach der Reinigung wieder auf das frühere Maass zurück.

Wenn die Operation beendet, d. h. das Gasometer genügend mit Gas gefüllt ist, so schliesst man den Hahn *d* und dreht dessen Röhre nach aufwärts; die Röhre *a* schiebt man bis unter den Spiegel des im Gasometer noch verbliebenen Quecksilbers, nimmt sodann die Kautschukverbindung *a h* ab und giesst in *a* noch etwas Quecksilber nach, wodurch im Gasometer eine Spannung von einigen Millimetern erzeugt und der Eintritt von at-

mosphärischer Luft unmöglich gemacht wird. So vorgerichtet, kann man das Gasometer ins Laboratorium tragen und seinen Inhalt der Analyse unterwerfen.

c) Die Sammel- und Aufbewahrungsgefässe.

Schon bei Besprechung der Saugvorrichtungen ist mehrmals von Apparaten die Rede gewesen, welche gleichzeitig als Sammel-, selbst als Messgefäss für das abgesaugte Gas zu dienen hatten. Dies gilt z. B. von der Weinhold'schen (S. 15) und der Stöckmann'schen Flasche (S. 16), auf welche hier nochmals kurz hingewiesen werden möge.

Einzelne Gase oder Gasbestandtheile, wie das Chlorgas, pflegt man überhaupt nicht aufzusammeln, hauptsächlich, weil wir für dieselben keine geeigneten Sperrflüssigkeiten besitzen. Man ist genöthigt, sie auf dem Wege der Absorption zu bestimmen, wobei das Absorptionsgefäss zwischen Saugrohr und Aspirator eingeschaltet wird. Aus der Gewichtszunahme des Absorptionsgefässes kann man dann das zurückgehaltene Gasvolumen berechnen.

In den meisten Fällen jedoch, namentlich wenn es sich nicht nur um die Bestimmung einzelner Gasbestandtheile, sondern um die vollständige Analyse von Gasgemengen handelt, ist man genöthigt, das gasförmige Untersuchungsobject in geeigneten Behältern aufzusammeln, es darin bis zur Vornahme der Analyse aufzubewahren, oder es wohl auch in denselben von einem Orte zum anderen zu transportiren.

Im Allgemeinen setzt man bei solchem Behälter dichten Abschluss des Gases und leichtes Ein- und Ausfüllen desselben voraus. Den meisten derselben liegt die Construction des Gasometers zu Grunde und vielfach gestatten dieselben beim Aufsammeln zugleich ein Messen des Gases. Die Verschiedenartigkeit ihrer Einrichtung wird namentlich durch die Art der Absperrung des Gases bedingt, welche mit oder ohne Anwendung von Sperrflüssigkeit bewerkstelligt werden kann.

Die Ansammlung und Aufbewahrung von Gasen unter Anwendung von Sperrflüssigkeit setzt voraus, dass letztere weder chemisch auf das Gas einwirke, noch ein wesentliches Lösungsvermögen auf dieselbe äussere. Eine diesen Anforderungen auf das Vollkommenste genügende Sperrflüssigkeit ist das gereinigte Quecksilber. R. Bunsen [1]) verwendet

[1]) R. Bunsen, Gasometrische Methoden. Braunschweig 1857.

dasselbe aus diesem Grunde durchgängig bei seiner classischen Methode der Gasanalyse und erreicht infolge dessen bekanntlich Resultate von bewundernswerther Genauigkeit. Leider ist diese Methode ihrer Subtilität halber für die Zwecke der Praxis nicht oder nur ausnahmsweise anwendbar und neben grosser manueller Fertigkeit erfordert ihre Ausführung auch zu lange Zeit. In der Technik, bei der Leitung eines Fabrikbetriebes, kommt es namentlich darauf an, in thunlichst einfacher Weise und rasch zu einem Resultat zu gelangen, welches zwar möglichst richtig sein soll, an dessen Genauigkeit aber nicht immer die höchsten Anforderungen gestellt werden. Während die Schärfe der Bunsen'schen Messung die Anwendung kleiner Gasvolumina gestattet, wird der technische Gasanalytiker zumeist mit verhältnissmässig beträchtlichen Gasmengen zu arbeiten haben, und dieser Umstand ist es, welcher die Anwendung des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit in seinem Falle unpractisch erscheinen lässt, denn es stellt sich dieser Anwendung sowohl dessen hohes specifisches Gewicht, als seine Kostspieligkeit entgegen.

Für die Fälle, wo sich die Absperrung der Gase durch Quecksilber nicht umgehen lässt, verwendet man entweder das Bunsen'sche oder das diesem ganz ähnlich construirte Scheurer-Kestner'sche Quecksilbergasometer.[1]) Letzteres (Fig. 16) besteht aus einem drei Liter fassenden Gefässe aus starkem Glase, welches oben in einen gewöhnlichen Flaschenhals mündet, unten eine seitliche Tubulatur trägt und 40 k. Quecksilber fasst. Dasselbe besitzt die Construction einer Mariotte'schen Flasche; der obere Hals ist durch einen unten ausgehöhlten Korkstopfen mit zwei Löchern für die Glasröhren *a* und *b* verschlossen. Letzteres Rohr endigt im obersten Punkte der Aushöhlung des Korkes, so dass sich das Gefäss mit Quecksilber füllen lässt, ohne dass eine Luftperle darin bleibt, wenn der Hahn des Rohres *b* geöffnet ist.

Das Manometerrohr *c* dient zum Messen des Drucks im Innern. Das Rohr *d* ist, wie das Manometerrohr, in einem den horizontalen Hals der Flasche schliessenden Kautschukstopfen befestigt und lässt sich mit seinem rechtwinkelig abgebogenen Ausgangsende sowohl nach unten, wie nach oben drehen. Das

---

[1]) A. Scheurer-Kestner, Bull. de la Société industrielle de Mulhouse, 1868; Civilingenieur, N. F., XV, 120.

Rohr *a* ist geschmiert, so dass es sich leicht in der Durchbohrung des Korkes verschieben lässt und ohne Gasverlust höher oder tiefer gestellt werden kann, alle übrigen Fugen sind mit Paraffin gedichtet.

Fig. 16.

Der Inhalt dieses Gasometers im Ganzen wie in seinen Unterabtheilungen ist genau bestimmt. Das Cubiciren kann mit Wasser ausgeführt werden; dabei wird das Gasometer auf eine horizontale Unterlage gestellt, das Rohr *a* bis auf den Boden hinabgestossen, das Gasometer mit Wasser gefüllt und das obere Ende von *a* mit Wachs verschlossen, damit dieses Rohr mit Wasser gefüllt bleibt, wenn sich das Gefäss entleert, somit also dieselben Verhältnisse vorhanden sind, wie bei späteren Gasmessungen. Das im Rohre *a* enthaltene Gasvolumen kommt in Abzug von demjenigen des Gasometers. Auf diese Weise ermittelte Scheurer-Kestner fünfzehn Punkte der Scala, während die übrigen durch Interpolation bestimmt wurden.

Beim Messen eines im Gasometer befindlichen Gasvolumens muss das Gefäss wiederum horizontale Stellung erhalten. Man schiebt dann die Röhre *a* bis auf den Boden hinab, bringt sie also in dieselbe Stellung, die sie beim Cubiciren hatte, schiebt ein Thermometer in dieselbe ein und liest die Temperatur ab. Die Spannung des Gases findet man, indem man die Höhe der Quecksilbersäulen im Gefässe und im Manometer mittelst eines Kathetometers bestimmt und die Barometersäule um die sich ergebende Differenz vermehrt oder vermindert. Da die Gase stets in mit Wasser gesättigtem Zustande gemessen werden, so muss man die Correction auch auf die Spannung des Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur ausdehnen. (Vgl. Messen der Gase.)

Wie schon erwähnt wurde und wie die Handhabung des 40 k. Quecksilber fassenden Scheurer-Kestner'schen Gasometers zeigt, ist die Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit bei Ausführung technischer Gasanalysen höchst unbequem

und es erweist sich deshalb als dringendes Bedürfniss, dasselbe durch ein anderes mühelos zu handhabendes und namentlich specifisch leichtes Liquidum zu ersetzen.

Bis jetzt hat sich indessen noch keine Flüssigkeit ausfindig machen lassen, welche nur annähernd die Vorzüge des Quecksilbers, Nichtflüchtigkeit, Geruchlosigkeit, Absorptionsunfähigkeit und Sauberkeit in der Handhabung aufwiese. Was man auch dagegen einzuwenden vermag und bereits dagegen eingewendet hat, zur Zeit erscheint es immer noch als das Beste, bei technischen Gasuntersuchungen reines Wasser als Sperrflüssigkeit anzuwenden. Schon die bequeme, saubere Handhabung und der Umstand, es allenthalben in beliebiger Menge und kostenlos zur Verfügung zu haben, giebt ihm den Vorzug vor allen anderen Sperrflüssigkeiten, die etwa noch in Vorschlag gekommen sind; seine Verdampfbarkeit kommt nicht in Betracht, da alle Gase in feuchtem Zustande gemessen werden, und was sein Absorptionsvermögen für Gase anlangt, so bildet dieses allerdings eine unbestreitbare Fehlerquelle, doch lässt sich der dadurch hervorgerufene Fehler, wie unten gezeigt werden wird, theils umgehen, theils so weit abmindern, dass das gewonnene Resultat für industrielle Zwecke noch vollkommen brauchbar ausfällt.

Man hat u. A. die Anwendung von Salzlösungen an Stelle reinen Wassers in Vorschlag gebracht. Namentlich empfiehlt Gaultier de Claubry [1]) eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Magnesium zum Aufsammeln mancher in Wasser ziemlich löslicher Gase, wie der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs, und macht hinsichtlich des Absorptionsvermögens mehrerer Salzlösungen, gegenüber demjenigen des Wassers, folgende Angaben:

Es absorbiren:

100	Vol.	Wasser	80	Vol.	CO_2	92	Vol.	H_2S
100	„	Natriumsulfatlösung .	80	„	„	91	„	„
100	„	Kaliumsulfatlösung . .	74	„	„	92	„	„
100	„	Magnesiumsulfatlösung	20	„	„	52	„	„

Diese Absorptionscoëfficienten sind indessen noch viel zu hoch, als dass sie eine einigermaassen befriedigende Umgehung der eintretenden Fehler erwarten liessen, und der Vortheil, wel-

---

[1]) Gaultier de Claubry, Bullet. de la Société d'Encouragement, Juli 1859, 401; Dingl. pol. J., 154, 261.

chen man etwa durch Anwendung einer gesättigten Auflösung von Magnesiumsulfat erreichen könnte, wird weit überwogen durch die Lästigkeit, die Unsauberkeit, welche durch Auskrystallisationen, Efflorescenzen u. dgl. andererseits erwächst.[1])

Nicht minder widerwärtig ist die Anwendung anderer für den vorliegenden Zweck vorgeschlagenen Sperrflüssigkeiten, wie diejenige des Glycerins, fetter und flüchtiger Oele.

Glycerin ertheilt den Händen des Arbeitenden eine unangenehme Klebrigkeit, während fette Oele dieselben so schlüpfrig machen, dass selbst der Apparat gefährdet werden kann, Pfropfen und Rohrverbindungen aber so leicht abrutschen, dass man genöthigt ist, sie festzubinden. Dagegen belästigt Solaröl, dem diese Eigenschaft nicht zukommt, wieder durch seinen Geruch. Fragt man endlich nach dem traditionell gewordenen geringen Absorptionsvermögen jener Flüssigkeiten für Gase, so ergiebt sich, dass dieses gar nicht so weit hinter demjenigen des Wassers zurücksteht, als man gewöhnlich annimmt. Auf dieses Ergebniss führten wenigstens Versuche, bei denen getrocknetes Kohlensäuregas längere Zeit durch die genannten Oele und durch Glycerin geleitet und hierauf deren Gewichtszunahme bestimmt wurde. Da eine Wiederholung dieser Versuche wünschenswerth erscheint, so möge vorläufig von der Wiedergabe ihrer Resultate Abstand genommen werden, nur sei bemerkt, dass dickflüssiges Glycerin von 1,245 spec. Gewicht das geringste Lösungsvermögen zeigte, aber schon seiner Consitenz halber nicht als Sperrflüssigkeit verwendbar sein würde.

Kann man nun, sobald man es mit in Wasser unlöslichen oder doch wenig löslichen Gasen zu thun hat, jedes beliebige Gasometer oder jede zu einem solchen umgestaltete Flasche zur Auffangung und Aufbewahrung von Gasen über Wasser anwenden, so lassen sich einestheils Einrichtungen treffen, die Berührungsfläche zwischen Sperrwasser und Gas abzumindern, anderntheils aber die gleichzeitige Messung des aufgesammelten Gasvolumens zu ermöglichen.

Beides sucht das von Blochmann construirte ursprünglich zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Leuchtgases bestimmte Gasometer zu erreichen, welches von O. L. Erd-

---

[1]) Ueber Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen vergl. J. Setschenow, Memoires de l'Académie des sciences de St. Pétersbourg, série 7, t. 32, Nr. 6 und John James Mackenzie, Ann. d. Physik u. Chemie, N. F., 1. 438.

mann [1]) und später von C. O. Grass [2]) mit Vortheil bei der Verbrennungsanalyse des Leuchtgases Verwendung gefunden hat.

Es besteht dasselbe (Fig. 17) aus einer cylindrischen Glocke *A* aus dünnem Zinkblech von etwa 43 cm Höhe und 19 cm Durchmesser, welche hiernach etwa 12 Liter Gas fasst. In der Achse dieser Glocke ist eine Röhre *b* befestigt, welche durch den ganzen Cylinder reicht und die am oberen Ende einen horizontal gespannten dünnen Draht trägt, der mit der Theilung einer Scala zusammenfällt und so das Ablesen des Gasometerstandes an derselben ermöglicht. Es ist nämlich diese Röhre mit sammt der Glocke über einem Maassstab *c* verschiebbar, der vertical im Gasometerbassin befestigt ist. Diese Leitstange, an welcher der Kasten mit möglichst geringer Reibung niedergeht, ist in 100 Theile getheilt, deren jeder 112 ∞ Gasometerinhalt entspricht. Die Unterabtheilungen gestatten noch den vierten Theil dieses Quantums zu messen, grössere Genauigkeit lässt sich bei der jetzigen Einrichtung allerdings nicht erreichen. Man hat übrigens auch versucht, durch die sinkende Glocke ein Räderwerk und dadurch einen Zeiger in Bewegung zu setzen, wodurch das Ablesen sehr kleiner Gasvolumen ermöglicht worden sein soll.

Fig. 17.

Die Glocke *A* schwimmt im Gasometerbassin *B* und wird durch das Gegengewicht *d* balancirt. Hierdurch wird es möglich, die Messung des Gases unter dem herrschenden Atmosphärendruck vorzunehmen, zu welchem Zwecke ein Quecksilbermanometer *m* auf die Glocke aufgesetzt ist. Wird das Gegengewicht abgenommen, so kann man das Gas unter beliebigen Druck bringen und unter diesem

[1]) O. L. Erdmann, Journ. f. pract. Chemie, 81, 177.

[2]) C. O. Grass, Journ. f. pract. Chemie, 102, 261.

ausströmen lassen. Der anfängliche Druck mindert sich während des Niedergehens kaum um einige Millimeter, weil die Masse des einsinkenden Blechs eine nur geringe ist. Man kann dieser Abminderung dadurch begegnen, dass man zeitweilig ein Zinkblechstückchen auf die obere Fläche der Glocke legt und dadurch deren Gewicht entsprechend vermehrt.

In das Gasometerbassin *B* ist ein oben geschlossener Zinkcylinder von etwas geringerem Durchmesser eingesetzt. Derselbe steht gerade in der Mitte und der zwischen ihm und der Bassinwandung verbleibende schmale, ringförmige Zwischenraum dient zur Aufnahme des Sperrwassers, welches bei solcher Einrichtung in nur geringer Menge nöthig wird und ausserdem dem Gase sehr wenig Fläche darbietet. Durch diesen Cylinder münden die Gas-Zu- und Ableitungsröhren, die durch die Hähne *a* und *a'* abschliessbar sind. In der Mitte des ebenfalls mit Wasser gefüllten und mit Abschlusshahn *h* versehenen Zinkcylinders befindet sich eine Durchbohrung der Decke, durch welche der vertical auf die Basis des Bassins aufgesetzte Maassstab *c* führt, dessen unterer Theil also ebenfalls im Wasser steht. [1])

Obwohl dieses Gasometer keine ganz scharfen Messungen zulässt, so hat es doch die Annehmlichkeit, die Ablesung jeden Augenblick zu gestatten. Uebrigens lässt es das Gas sehr regelmässig unter nahezu constantem Druck austreten, was ein weiterer Vortheil ist. O. L. Erdmann bediente sich bei seinen Leuchtgasuntersuchungen mit Vorliebe dieses Gasometers. C. Stöckmann wendete ihn anfänglich ebenfalls an [2]), verwarf ihn aber später und ersetzte ihn durch seine Saugflasche (S. 16).

Ein Sammelgefäss, welches gleichzeitig als Saugvorrichtung und als Messapparat für wenig lösliche Gase zu dienen vermag, ist in Fig. 18 abgebildet. Dasselbe ist ein Aspirator von bekanntem Inhalt, welcher letztere 12 bis 14 Liter beträgt und den man ein- für allemal genau ermittelt. Das in einem Holzstativ hängende Blechgefäss *A* mündet oben in den Gashahn *b* aus und endet unten in eine konische Röhre, die durch den Hahn *c* abschliessbar ist und einen Messingansatz *d* mit Längsdurchbohrung trägt, durch welche ein regelmässiger Abfluss des Wassers bewirkt wird, ohne dass das Gefäss Luft schluckt. Der seitliche ebenfalls mit Hahn versehene Rohrstutzen *a* dient für den Wasserzufluss.

---

[1]) Bezugsquelle: Franz Hugershoff, Leipzig, Schillerstrasse 3; Preis 66 Mark.

[2]) C. Stöckmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1875, 48.

Soll mit Hilfe dieser Vorrichtung eine Gasprobe genommen werden, so transportirt man sie in leerem Zustande zur Aufsammlungsstelle, verbindet darauf *a* mit der Wasserleitung, öffnet *c* einen Augenblick, damit der untere Theil des Abflussrohrs sich mit Wasser füllt, den Hahn *b* dagegen dauernd und zwar so lange, bis alle Luft entwichen ist und das Wasser oben auszufliessen beginnt. Hierauf werden sämmtliche Hähne geschlossen und *b* mit dem Saugrohr verbunden, nachdem man aus diesem in gewohnter Weise die Luft entfernt und dieselbe durch das aufzusammelnde Gas ersetzt hatte. Ueber die Spitze *d* schiebt man ein Stück Kautschukschlauch, welches in ein aufgebogenes Endchen Glasrohr ausmündet, oder welches man statt dessen auch in Wasser eintauchen lassen kann. Sodann beginnt man das Absaugen des Gases, indem man die Hähne *b* und *c* öffnet, bis alles Wasser abgeflossen ist. Der Aspirator ist nun mit dem zu untersuchenden Gase erfüllt und man kann ihn nach Abschluss seiner Hähne ins Laboratorium transportiren, um dort die Untersuchung vorzunehmen. Bei dieser verdrängt man das Gas, indem man durch *a* Wasser zufliessen lässt und das Gas durch *b* ableitet.

Fig. 18.

In der Regel wird nicht die gesammte, im Apparat enthaltene und bekannte Gasmenge verbraucht. Um das Volumen des verwendeten Theils zu ermitteln, sezt man auf den Hahn *b* des vorher völlig abgeschlossenen Aspirators ein kleines Manometer auf, öffnet hierauf diesen Hahn und sieht zunächst das Manometer steigen, weil das Gas noch

unter dem Drucke steht, welchen die dasselbe verdrängende Wassersäule vorher darauf ausgeübt hatte. Man lässt nun durch *d* so viel Wasser abfliessen, bis das Quecksilber in beiden Manometerschenkeln gleich steht, also atmosphärischer Druck hergestellt ist. Jetzt wird das Manometer abgenommen, erst *b*, dann *c* geöffnet und das abfliessende Wasser in einem Messkolben aufgefangen. Sein Volumen entspricht demjenigen des zur Untersuchung verwendeten Gases.

Einfacher noch ist es, die gesammte im Aspirator enthaltene Gasmenge, deren Volumen bekannt ist, zur Untersuchung zu verwenden. Man setzt dann auf den Hahn *b* ein Stück Glasrohr auf und verbindet dieses mit dem Kautschukschlauch, durch welchen die Ableitung des Gases erfolgt. Sobald das nachdringende Wasser in diesem Glasrohr zu erscheinen beginnt, ist der Aspirator von Gas entleert und der Versuch beendet.

Es gestattet dieser Aspirator [1]) ein ziemlich genaues Messen und einen bequemen Transport grösserer Gasproben, ohne dass das Gas innig und dauernd mit der Sperrflüssigkeit in Berührung kommt.

Hat man diese Berührung des Gases mit Wasser vollkommen zu meiden, wie dies beim Aufsammeln und Messen leichtabsorbirbarer Gasarten nöthig wird, so verwendet man den Aspirator mit Kautschukballon (Fig. 19). Das Gefäss *A* ist dem eben beschriebenen nahezu gleich gestaltet, läuft aber oben nicht in eine konische mit Hahn versehene Spitze aus, sondern ist durch einen flachen, durch Kautschukring gedichteten und fest verschraubten Blechdeckel verschlossen. Dieser Deckel trägt seitlich den Fehlhahn *b*, welcher zum Ein- und Ablassen von Luft dient, in der Mitte dagegen eine weitere Tubulatur, auf welche eine mit drei Hähnen versehene Messingkapsel aufgeschraubt ist. Diese communicirt nach Innen mit einem dickwandigen Ballon aus vulkanisirtem Kautschuk, welcher sich in entleertem Zustande in regelmässige Falten legt, in gefülltem dagegen eine Kugel bildet, welche den Raum von *A* beinahe einnimmt. Die Verbindung zwischen Messingkapsel und Ballonhals ist eine völlig dichte; der Ballon selbst wird durch gründliches Einreiben mit einer Mischung von Olivenöl und Talg unter Zuhilfenahme der Hand undurchlässig für Gase gemacht. Die

---

[1]) Bezugsquelle: Franz Hugershoff, Leipzig, Schillerstrasse 3; Preis 32 Mark 50 Pf.; Holzstativ 7 Mark 50 Pf.

Hähne *e* und *f* dienen zur Füllung und Entleerung des Ballons, welcher zur Aufnahme des Gases bestimmt ist; der Hahn *h* vermittelt die Communication mit dem Manometer *g*.

Fig. 19.

Soll die Füllung erfolgen, so lässt man durch *a* Wasser einfliessen und öffnet die Hähne *b* und *f*. Durch *b* entweicht dann die im Blechgefäss enthaltene, durch *f* die in Kautschukballon befindliche Luft. Man stellt den Wasserzufluss ab, sobald *A* sich gefüllt zeigt; der Ballon ist dann ringsum von Wasser umgeben, wird von diesem zusammengepresst und legt sich in dichte Falten. Nun verbindet man, nachdem *b* geschlossen wurde, den Hahn *f* mit dem Saugrohr, durch welches die Gasprobe entnommen werden soll und lässt durch *d* Wasser abfliessen; in demselben Maasse, als dieses ausströmt, füllt sich der Ballon mit dem angesaugten Gase, und wenn die Füllung beendet ist, hört der Wasserausfluss bei *d* von selbst auf. Jetzt wird *f* geschlossen und damit die Gasprobe abgesperrt; dagegen öffnet man *b* und bewirkt dadurch den Ausfluss des noch im Blechgefäss *A* verbliebenen Wassers.

Will man nun das im Ballon enthaltene Gas der Untersuchung unterwerfen und gleichzeitig sein Volumen bestimmen, so verfährt man wie oben beschrieben. Man lässt durch *a* Wasser eintreten, unter dessen Druck die Ausströmung des Gases durch den inmittelst geöffneten Hahn *e* erfolgt, während das Manometer *g* steigt; nach beendeter Operation beseitigt man den Ueberdruck durch Ablassen von Wasser durch den

Hahn *c*, wobei alle übrigen Hähne mit Ausnahme des Manometerhahns *h* geschlossen sein müssen, und lässt zuletzt den Wasserinhalt von *A* in ein Messgefäss ab. Sein Volumen entspricht demjenigen des zur Untersuchung verwendeten Gases.

Gestattet die hier geschilderte Manipulation mit dem Aspirator mit Kautschukballon [1]) ein Messen grösserer Gasvolumina bis auf die Genauigkeit von Zehntelprocenten, so muss noch erwähnt werden, dass es für den Apparat nur vortheilhaft ist, das als Druckflüssigkeit dienende Wasser nicht direct in denselben eintreten zu lassen, da der Ballon auf demselben in halbes Schwimmen geräth, leicht seitlich abgedrängt wird und die Dichtheit seiner Verbindung mit der Messingkapsel dadurch leiden kann. Viel besser ist es, neben diesem Aspirator einen zweiten von der Seite 39 abgebildeten Einrichtung aufzustellen und diesen als Wassergefäss zu benutzen, nachdem man die beiden Lufthähne *b b* mittelst eines Kautschukschlauchs zusammengekuppelt hat. Zufliessendes Wasser comprimirt dann die Luft in beiden Aspiratoren und der hierdurch erzeugte Druck wirkt gleichmässig und von allen Seiten auf den nun frei schwebend bleibenden Kautschukballon.

Recht empfehlenswerth für manche Gasgemische, die nicht mit Wasser in Berührung kommen dürfen, ist endlich deren Aufbewahrung in Blasen oder Säcken aus Kautschuk [2]) (Fig. 20

---

[1]) Bezugsquelle: Franz Hugershoff, Leipzig, Schillerstrasse 3; Preis 85 Mark; Holzstativ 7 Mark 50 Pf.

[2]) Bezugsquelle: Martin Wallach, Cassel; Preis: Blasen von 6¼ bis 50 cm D. incl. Messinghahn 4 Mark 50 Pf. bis 27 Mark; Gassäcke in Keilform mit schwarzem Leinenüberzug, ca. 15 Liter Gas fassend, incl. Messinghahn 26 Mark.

und 21). Die Füllung derselben erfolgt unmittelbar aus dem Saugrohr mit Hilfe der Seite 13 beschriebenen Saug- und Druckpumpe aus Kautschuk, die Entleerung einfach durch Belastung oder besser noch unter Anwendung eines Aspirators. Die Dichtheit dieser Behälter lässt nichts zu wünschen übrig; besonders bequem erweisen sie sich beim Transport von Gasproben, und

man hat bei ihrer Anwendung nur darauf zu achten, dass man sie nicht mit Gasen in Berührung bringe, welche, wie z. B. Chlor, salpetrige Säure, Untersalpetersäure dies thun, angreifend auf das Kautschuk wirken. Da endlich auch in einem gut zusammengedrückten Kautschukbehälter jederzeit ein kleiner Luftrest verbleibt, so darf man nicht versäumen, eine wiederholte Ausspülung mit dem Gase vorzunehmen, bevor man die eigentliche Gasprobe einfüllt.

2) Die Bestimmung fester und flüssiger Beimengungen.

Die von der Grossindustrie erzeugten gasförmigen Producte bestehen durchaus nicht immer, ja man kann sagen in den seltensten Fällen, ausschliesslich aus reinen sauberen Gasen; es sind ihnen vielmehr zumeist Stoffe von anderem Aggregatzustand beigemengt, welche von ihnen mechanisch mit fortgeführt werden und durch Ruhe, Filtration, Abkühlung oder Waschung zur Absonderung gebracht werden können. Diese Beimengungen

treten theils in fester, theils in flüssiger Gestalt auf, letzternfalls in mehr oder minder verdampftem Zustande.

Bevor man ein Gasgemenge der Untersuchung und Messung unterwirft, hat man diese fremden Begleiter zu entfernen, und in vielen Fällen kann es erwünscht erscheinen, mit der Beseitigung ihre quantitative Bestimmung zu verbinden.

Zu den gewöhnlichsten festen Beimengungen zählt der amorphe Kohlenstoff, wie er in Gestalt von Russ durch die verschiedensten Verbrennungsstörungen aus den Gasen eines Feuerungsheerdes ausgeschieden zu werden vermag, dabei Veranlassung zur Bildung des sogenannten Rauches gebend. [1])

Leitet man ein mit Rauch beladenes Verbrennungsgas durch Wasser, so findet beinahe keine Rückhaltung des mitgeführten Russes statt; in deutlicher Menge, wenn auch bei Weitem nicht vollständig, geht er in eine alkoholische Waschflüssigkeit über, da diese die dem Russe anhaftenden brenzlichen Oele zu lösen und ihn infolge dessen zu benetzen vermag, was bei Wasser nicht oder nur langsam der Fall ist. Ueberlässt man ein rauchiges Gas in einer damit gefüllten Flasche der Ruhe, so fällt der Russ in ziemlich kurzer Zeit in Flocken nieder, und filtrirt man den Rauch durch Leinwand, lose Baumwolle, Glasgespinnst, Asbest oder Quarzpulver, so findet eine vollkommene Ablagerung des Russes auf deren Oberfläche statt. Die Filtration bildet denn auch das beste Mittel zur Abscheidung des Russes aus einem Gase, und sie gestattet gleichzeitig die quantitative Bestimmung desselben. Handelt es sich um letztere, so schaltet man zwischen das zur Entnahme der Gasprobe dienende Saugrohr und einen Aspirator von bekanntem Inhalt (S. 39) eine mit feinster Glaswolle [2]) gefüllte und gewogene Röhre ein und saugt ein

---

[1]) Die chemischen Vorgänge innerhalb der Flamme, die Ursachen des Leuchtens und der Entleuchtung, der Russ- und Rauchbildung sind in den letzten Jahren wiederholt der Gegenstand umfassender, interessanter Forschungen gewesen. Hinsichtlich dieser möge u. A. hingewiesen werden auf die Arbeiten von Scheurer-Kestner, Bullet. de la Société industrielle de Mulhouse, 1868; Frankland, Chemic. News, 1867, Nr. 381, S. 143; W. Stein, polyt. Centralbl., 1874, 40; R. Blochmann, Ann. d. Chem. u. Pharm., 168, 295; K. Knapp, Journ. pr. Chem., N. F., 1, 428; F. Wibel, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1875, 226; K. Heumann, ebendas., 1875, 745, sowie auf die höchst wichtigen Untersuchungen über die unvollständige Verbrennung von Gasen und Gasgemischen von E. von Meyer, Journ. pr. Chem., N. F., 10. 273.

[2]) Die Beschaffenheit der in den Handel kommenden Glaswolle ist

dem Fassungsraum des Aspirators entsprechendes Gasvolumen in mässig raschem Strome durch diese hindurch, wobei sich der Russ schon auf einer verhältnissmässig kleinen Filtrationsfläche absetzt. Häufig erscheint derselbe feucht und auf jeden Fall muss er vor dem Wägen getrocknet werden, indem man das Rohr in ein auf 100° erhitztes Luftbad einschiebt und einen Strom von trockener Luft hindurchleitet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Uebrigens ist es ziemlich schwierig, constantes Gewicht zu erhalten, offenbar weil dem Russ gewöhnlich andere Producte der trockenen Destillation anhaften, welche sich zum Theil mit verflüchtigen. Man kann diese Producte (Theer, Theeröle u. dgl.) beseitigen, indem man den auf der Glaswolle sitzenden Russ mit Aetheralkohol auswäscht und dann erst das Trocknen vornimmt.

Im Allgemeinen empfiehlt sich für genaue Bestimmungen das directe Wägen des Russes weniger, als seine Verbrennung in einem Strome von getrocknetem Sauerstoffgas, wie solche zuerst von Minary in Besançon vorgeschlagen und dann von Scheurer-Kestner [1]) ausgeführt wurde. Ein Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glase wird auf 20 cm Länge mit Amiant gefüllt, welcher im mittlern Theile derselben durch zwei Kupferspiralen festgehalten wird. Dieses Rohr dient als Filtrireinrichtung; nach beendetem Durchsaugen eines bekannten Gasvolumens legt man es in den Verbrennungsofen und erhitzt es zum Glühen, während ein Strom von reinem trocknem Sauerstoff durchgeleitet wird. Die entstehende Kohlensäure passirt zunächst ein Chlorcalciumrohr und dann einen gewogenen Kaliapparat, dessen Gewichtszunahme bestimmt wird, nachdem man zur Verdrängung des Sauerstoffs einen reinen und trockenen Luftstrom hindurchgeleitet hatte. Zur Beseitigung des Fluorgehaltes ist es nöthig, den Amiant vorher in einem feuchten Luftstrom längere Zeit zu erhitzen.

C. Stöckmann [2]) hat es unternommen, den Staubgehalt

---

ziemlich verschieden; das thüringische Gespinnst ist zumeist verhältnissmässig stark, hart, wenig gekräuselt, mehr strähnig; das böhmische dagegen weich und lockig. Glaswolle von ausgezeichneter Beschaffenheit liefert Carl Wilh. Schuster in Gablonz (Böhmen).

[1]) Scheurer-Kestner, Bullet. de la Société industrielle de Mulhouse, 1868; Civilingenieur, N. F., XV, 128.

[2]) C. Stöckmann, die Gase des Hohofens und der Siemens-Generatoren, Ruhrort, 1876, S. 24 u. f.

der Gichtgase der Hochöfen aufzufangen und seine Menge festzustellen. Dieser Staub, dessen Zusammensetzung sehr variiren kann und der zumeist aus Kieselsäure, verschiedenen Silicaten, Metalloxyden, Metallchloriden und Schwefelmetallen, sowie auch aus mechanisch mit fortgerissenen Partikeln der Beschickungsmasse und des Brennmaterials besteht, vermag unter Umständen durch Wärmeabsorption die Brennbarkeit und den Heizeffect der Gichtgase zu beeinträchtigen, eine Beobachtung, die zuerst Stöckmann machte und über die sich auch Belani [1]) geäussert hat. Trotz feiner Vertheilung desselben gelingt es vollständig, ihn auf eine Asbestschicht niederzuschlagen, welche eine 6 bis 8 cm lange, zur Spitze ausgezogene Reagensröhre erfüllt und ihn nach hinlänglichem Trocknen im Exsiccator zu wägen. Stöckmann fand in 1 Liter Gichtgas aus einem Hochofen der Phönixhütte in Laar bei Ruhrort durchschnittlich 0,0019 Gramm Staub und berechnet aus der ermittelten Zusammensetzung der Gase, der eingebrachten Koks-, Erz- und Kalksteinmenge und dem abgeflossenen Roheisen das gesammte entstandene Gasquantum auf 233810 cbm, die darin enthaltene, in 24 Stunden producirte Staubmenge aber auf 444 k.

In gleicher Weise lässt sich die Menge und Beschaffenheit anderer fester Bestandtheile ermitteln, welche häufig als Begleiter von Gasgemengen auftreten, wie Bleioxyd im Bleirauch, Zinkoxyd im Zinkrauch, antimonige und arsenige Säure, Selen-, Thallium-, selbst Jodverbindungen in Röstgasen, wie denn auch kürzlich durch Teuber [2]) in den Rauchgasen der Quecksilberöfen von Idria das Auftreten von metallischem Quecksilber, Quecksilbersulfid, schwefelsaurem Quecksilber und anderen Sulfaten festgestellt worden ist.

Minder leicht gelingt die Zurückhaltung mancher Metallchloride, über welche übrigens nur wenige Erfahrungen vorliegen. Namentlich ist es das Kupferchlorid, welches den bei chlorirenden Röstungen entstehenden Gasen leicht, wenn auch nur in geringer Menge anhaftet und denselben einen widerlichen metallischen Geschmack und Geruch ertheilt. Beim Durchleiten solcher Gase durch verschiedene Waschflüssigkeiten, wie Salzsäure, Kalilauge, Schwefelnatriumlösung, erfolgt nur unvollstän-

---

[1]) Belani, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen, 1876, Nr. 45; Berg- und Hüttenmänn. Ztg., 1876, Nr. 48.

[2]) Teuber, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen, 1877, 123.

dige Rückhaltung des Kupfers, dagegen verloren dieselben Geschmack und Geruch vollständig, wenn man sie über eine in einem Glasrohr zum Glühen erhitzte Aetzkalkschicht leitete, welche hinterher einen deutlichen Kupfergehalt erkennen liess.

Minder mannichfaltig sind die tropfbarflüssigen, leichtcondensirbaren Beimengungen, welche sich in den Industriegasen vorfinden. Eine selten fehlende ist das Wasser, welches für den vorliegenden Zweck ausser Betracht kommt, da bei technischen Untersuchungen die Gase stets in feuchtem Zustande gemessen werden.

In Röstgasen findet sich regelmässig Schwefelsäure, die theils durch Zerlegung schwefelsaurer Salze gebildet wird, theils aber auch durch den directen Zusammentritt von schwefliger Säure und Sauerstoff unter Vermittlung von Contactsubstanzen entsteht, als welche mitgerissene Metalloxyde, heisse Canalwandungen u. dgl. zu fungiren vermögen. Durch blosses Waschen derartiger Gase mit Wasser lässt sich ihr Schwefelsäuregehalt schwierig entfernen und mindestens ist drei-, ja viermalige Waschung nöthig, wenn die Beseitigung sich als vollkommen erweisen soll. Eine solche ist aber nicht zulässig, da sie auch auf andere Gasbestandtheile, z. B. schweflige Säure, einwirkt und diese theilweise in Lösung überführt. Vielleicht würde sich der Schwefelsäuregehalt von Röstgasen dadurch zur Absorption bringen lassen, dass man dieselben durch ein mit grobkörnigem, neutralem Kaliumsulfat gefülltes, schwach erhitztes Glasrohr leitete; indess liegen Erfahrungen hierüber nicht vor. Da die einem Gase beigemengte Schwefelsäure nach dessen Absaugung und damit verbundener Abkühlung sich nicht mehr im Gaszustande, sondern in Tröpfchenform, in Dunstgestalt vorfindet, also ohne Einwirkung auf das Volumen des Gases ist, so erscheint es als am zweckmässigsten, dieselbe nebst allen anwesenden absorbirbaren Gasen in einer mit Kalilauge gefüllten Waschflasche zurückzuhalten und ihre Menge durch hinterherige Ausfällung der angesäuerten Flüssigkeit mit Chlorbarium zu bestimmen. Ein anderer Theil der Flüssigkeit dient zur Ermittelung der mitabsorbirten Gasmenge (schwefliger Säure in Röstgasen, Chlorwasserstoff in den Gasen der Sulfatöfen, Chlor in den Deacon'schen Zersetzern u. a. m.), aus deren Gewicht man hinterher das Volumen berechnet.

Zu den liquiden, verdichtbaren Verunreinigungen mancher Gase gehört auch der Schwefelkohlenstoff, welcher u. A.

im rohen Leuchtgase auftritt und aus demselben mit möglichster Sorgfalt entfernt werden muss. Die Abscheidung dieses zumeist in ganz untergeordneter Menge vorhandenen Körpers ist mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden und man kann sagen, dass es zur Zeit noch an einer erprobten Methode fehlt, welche die quantitative Bestimmung desselben ermöglicht. Vielleicht liessen sich jedoch die Verfahrungsarten, welche zu seiner Erkennung dienen, auch zu seiner Quantitätsermittlung verwenden.

A. Vogel [1]) hat zunächst gefunden, dass schon die geringsten Mengen Schwefelkohlenstoff in einer alkoholischen Auflösung von Kaliumhydroxyd die Bildung von Xanthogensäure veranlassen, auf welche man bekanntlich in den Kupferoxydsalzen ein scharfes Reagens besitzt. Man leitet das auf Schwefelkohlenstoff zu untersuchende Gas durch die erwähnte Absorptionsflüssigkeit, bringt sodann den Alkohol zur Verdunstung und fügt zur wässerigen Auflösung des Rückstandes (am besten nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure) eine verdünnte Auflösung von Kupfersulfat, welche die Ausscheidung eines characteristischen gelben Niederschlags von xanthogensaurem Kupfer zur Folge hat. Besser noch ist die Anwendung essigsauren Kupfers als Fällungsmittel, und die Bestimmung der Xanthogensäure, beziehentlich des Schwefelkohlenstoffs, würde sich voraussichtlich zu einer titrimetrischen gestalten lassen, wenn man sich bei der Ausfällung einer Normallösung von essigsaurem Kupfer bediente und jene bei einer Temperatur von 60° in einer weissen, mit Glasstöpsel versehenen Schüttelflasche bewirkte, überhaupt in derselben, nur umgekehrten Weise verführe, wie solche von H. Schwarz [2]) zur Bestimmung des Kupfers angegeben worden ist. Das Schütteln der erwärmten Flüssigkeit bringt den entstandenen Niederschlag rasch zum Zusammenballen; er begiebt sich auf die Oberfläche und durch Zusatz eines weiteren Tropfens Kupferlösung zur geklärten Flüssigkeit lässt sich leicht erkennen, ob noch ein weiterer Niederschlag entsteht, oder ob die Ausfällung beendet ist.

Ein anderes Verfahren, dessen sich A. Vogel (a. a. O.) zur

---

[1]) A. Vogel, Ann. d. Chem. u. Pharm., Juni 1853, 369; Dingl. pol. J., 130, 76.

[2]) H. Schwarz, Dingl. pol. J., 190, 220 u. 295; Zeitschr. f. analyt. Chem., 1869, 462.

Nachweisung des Schwefelkohlenstoffs im Leuchtgase bediente, bestand darin, dass man das Gas wiederum durch alkoholische Kalilösung leitete, den Alkohol verdunstete und die wässerige Lösung des Rückstandes in eine kochende Auflösung von salpetersaurem Blei einfliessen liess. Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff erfolgte dann eine Ausscheidung von schwarzem Schwefelblei. Durch Abfiltriren des Niederschlags und Ueberführen desselben in schwefelsaures Blei mittelst Salpetersäure und Schwefelsäure in einem gewogenen Porzellantiegel würde man dessen Menge und somit diejenige des Schwefelkohlenstoffs ermitteln können, wobei natürlich die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff im untersuchten Gase vorausgesetzt werden muss. Dasselbe gilt von der Anwendung des von E. Herzog [1]) empfohlenen Absorptionsmittels, welches aus einer Mischung von ca. 1 Vol. kaltgesättigter Bleizuckerlösung und 12 Vol. einer gesättigten Auflösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol besteht.

Das schärfste, auch durch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nicht beeinflusste Erkennungs- und Abscheidungsmittel für Schwefelkohlenstoff ist nach A. W. Hofmann [2]) das Triäthylphosphin. Mit dieser Phosphorbase bildet derselbe eine in prachtvollen rubinrothen Prismen krystallisirende Verbindung. Man löst das Triäthylphosphin zweckmässig in Aether, bringt die Lösung in einen Kugelapparat und leitet das zu prüfende Gas hindurch. Bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff färbt sich die ätherische Flüssigkeit roth, und da der Aether allmählig zur Verdunstung gelangt, bleibt zuletzt ein schönes Netzwerk der rubinrothen Krystalle zurück. Inwieweit sich dieses Reagens zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Gasgemengen verwenden lassen würde, ist noch nicht festgestellt worden.

Andere Bestimmungsmethoden, wie diejenigen von Wright, Evans, Valentin u. A., gründen sich auf die Verbrennung des schwefelkohlenstoffhaltigen Gases; A. Vogel [3]) empfiehlt Ueberleiten desselben über glühendes metallisches Kupfer, welches die Bildung von Schwefelkupfer veranlasst; V. Harcourt [4])

---

[1]) E. Herzog, Chem. Centralbl., 1861, Nr. 1; Dingl. pol. J., 159, 292.

[2]) A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. u. Pharm., 115, 293; Dingl. pol. J., 158, 22.

[3]) A. Vogel, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 2, 741.

[4]) V. Harcourt, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 8, 1599.

führt durch mässiges Erhitzen des Leuchtgases dessen Schwefelkohlenstoffgehalt in leicht bestimmbaren Schwefelwasserstoff über und absorbirt diesen durch Bleilösung.

Die meisten dieser Methoden sind deshalb nicht absolut zuverlässig, weil sie keine Trennung des Schwefelkohlenstoffs von dem häufig gleichzeitig auftretenden Schwefelwasserstoff erreichen lassen, selbst eine Verwechslung beider nicht ausschliessen. Bis jetzt hat man sich überhaupt damit begnügt, den Gesammtschwefelgehalt des zum Verkauf gelangenden, gereinigten Leuchtgases zu bestimmen, gleichviel ob derselbe vorhandenem Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff oder anderen Schwefelverbindungen entstammt, und hat bei gut geleiteter Reinigung hierbei auch Beruhigung fassen können. Denn nach Tieftrunk[1]) ist der Schwefelkohlenstoffgehalt eines solchen Gases so überaus gering, dass man ihn erst nach einstündiger Einwirkung auf Triäthylphosphin sichtbar zu machen vermag. Die Herstellung eines vollkommen schwefelfreien Leuchtgases gelingt im Grossen nicht, aber der Schwefelgehalt lässt sich so weit herabziehen, dass er kaum noch in Betracht kommen kann. In grossen Städten bestehen in dieser Hinsicht gesetzliche Bestimmungen. So ist der Schwefelgehalt des Londoner Leuchtgases auf 25 Grains pro 100 ^{cbf}, oder 57 g. pro 100 ^{cbm}, im Maximum festgestellt, doch erreicht er in Wirklichkeit diese Höhe nicht. Ein achtmonatiger Durchschnitt des Jahres 1875 ergab nach Dr. Witmore in Wirklichkeit 44,3 g. Schwefel pro 100 ^{cbm}, ja A. W. Hofmann fand im Juli 1859 17,2 g., im December 1859 und im Januar 1860 22,7 g. Schwefel, was allerdings als überaus günstig bezeichnet werden muss. Ein annähernd gleicher Reinigungsgrad wird bei den Berliner Gaswerken stetig erreicht, denn nach Tieftrunk beträgt das Mittel jahrelanger Untersuchungen, wie man sie dort periodisch vorzunehmen gewöhnt ist, 23,6 g. Schwefel in 100 ^{cbm} Leuchtgas. Denkt man sich ein so vortrefflich gereinigtes Gas verbrannt, wobei durch Kohlensäure- und Wasserbildung sein Volumen sich nahezu verdoppelt, so beträgt die Menge der darin enthaltenen schwefligen Säure 0,008 Vol.-Proc. oder ein Fünftel vom Kohlensäuregehalt der Luft. Mit dieser an sich schon ausserordentlich geringen Menge schwefliger Säure macht nun aber verbranntes Leuchtgas erst einen

---

[1]) Tieftrunk, Verhdl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfl., 1876, V. Beil., XXXVI.

Bestandtheil der Zimmerluft aus, woraus erhellt, dass irgend welche Belästigungen oder Schädigungen durch die Verbrennungsproducte des Gases nicht zu befürchten stehen, sobald dieses — was allerdings nicht aller Orten der Fall — eine genügende Reinigung erfahren hat.

Die gasförmigen Producte der trocknen Destillation, wie man sie bei der Verarbeitung von Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz, Bitumen u. dgl. m. auf Leuchtgas oder Heizgas (Generatorgas) erhält, erscheinen bei eintretender Abkühlung als ein brauner Qualm und lassen somit schon durch das Auge das Vorhandensein condensirbarer Nebenbestandtheile erkennen, die in Form feiner Nebelbläschen zur Ausscheidung kommen. Diese Nebenbestandtheile bestehen im Wesentlichen aus Theer, Theerölen und Wasser mit beigemengten Ammoniumsalzen und lassen sich durch Ruhe und genügende Abkühlung zu Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht und verschiedener Consistenz verdichten.

Bei der Erzeugung von Heizgasen durch trockne Destillation des festen Brennmaterials in Generatoren ist die Verdichtung derartiger Gasbestandtheile weder zweckmässig noch erwünscht, da Theer und Theeröle den Heizwerth des Gases nur erhöhen. Das Bedürfniss, ihre Menge zu ermitteln, ist deshalb in diesem Falle nicht oder nur ausnahmsweise vorhanden. Um so wichtiger erscheint die Beseitigung und demgemäss auch die quantitative Bestimmung derselben bei der Bereitung des Leuchtgases, welches den Weg durch ausgedehnte Rohrleitungen, die z. B. in Berlin 80 geogr. Meilen oder 600 km Gesammtlänge haben, zurückzulegen hat und in diesen möglichst geringe Mengen von Condensationsproducten absetzen soll.

Um den Verlauf der Operationen beurtheilen zu können, welchen man das rohe Leuchtgas behufs seiner Befreiung von theerigen Nebenbestandtheilen unterwirft, bedarf man einer geeigneten Methode zur Bestimmung dieser Beimengungen und zwar muss diese das Ziel erreichen lassen, ohne dass bei ihrer Ausführung dem Gase Stoffe entzogen werden, die, obwohl darin z. Th. nur in untergeordneter Menge auftretend, doch von wesentlichem Einfluss auf seine Leuchtkraft sind, wie dies in erster Linie vom beigemengten Benzoldampf gilt.

Herrn Dr. F. Tieftrunk in Berlin gebührt das Verdienst, eine dieser Anforderung entsprechende Methode geschaffen zu haben. Der Apparat, dessen sich derselbe zur Theerbestim-

mung im Leuchtgase bedient, ist in Fig. 22 abgebildet.[1]) *a* ist ein cylindrisches Glasgefäss mit Messingfassung *b*, die aus einem um das Glas gelegten Rand und darauf aufgeschliffenem Deckel besteht. Sie trägt das Eingangsrohr *c* und das Ausgangsrohr *d*. Mit *c* ist durch Gummischlauch das bis fast zum Boden reichende Rohr *g* verbunden, über welches sechs flache

Fig. 22.

Glocken aus dünnem Messingblech *h* geschoben sind, die man mit Löchern von 1,5 mm Weite versehen hat. Die Entfernung der Lochreihen und der einzelnen Löcher beträgt nicht unter 5 mm.

Das Glasgefäss *a* ist reichlich zur Hälfte und soweit, dass die Glocken vollkommen davon bedeckt werden, mit Alkohol von 30 bis 35° Tralles (25 bis 29 Gewichtsproc.) gefüllt, welcher gerade das Durchbrechen der Gasbläschen durch die Glockenöffnungen

[1]) Tieftrunk, Briefliche Mittheilung.

gestattet; derselbe nimmt den mitgeführten Theer auf, hält aber von anderen Gasbestandtheilen (Benzol, Naphtalin) kaum Spuren zurück.

Nach dem Einfüllen des Alkohols setzt man den an seinem unteren Rande mit etwas Talg bestrichenen Deckel luftdicht auf und schraubt ihn durch drei Klemmschrauben *k k* (von denen in der Abbildung nur zwei angedeutet sind) fest. Das Rohr *c* bringt man unmittelbar mit der Entnahmestelle in Verbindung, *d* aber mit einem U-Rohre *f* von ca. 12 mm Weite und 10 cm Länge, welches mit Watte gefüllt ist.

Nachdem das Gas den Alkohol passirt hat und dadurch von Theer absolut befreit worden ist, gelangt es durch *f* nach einem durch eine mehrfach tubulirte Flasche gebildeten Reiniger, in den es oben durch *e* eintritt. Derselbe enthält in seinem unteren Theile *o* Indianafaser, auf dieser liegt eine Scheibe grobes Filtrirpapier und auf letzterem wieder befindet sich eine Schicht Raseneisenreinigungsmasse *m m*. Durch *p* entweichend, gelangt das Gas in einen Experimentirgaszähler, in welchem es gemessen wird, und hinter diesem bewirkt eine Finkener'sche Pumpe das Absaugen desselben. Vor Beginn des Versuchs lässt man durch die Reinigungsflasche zehn Minuten lang Leuchtgas streichen, um die Oberflächenanziehung zu erschöpfen.

Durch die sechsmalige intensive Waschung wird das Gas seines Theerdampfes dergestalt beraubt, dass die hinter dem Waschapparat eingeschaltete Watte sich in vielen Fällen nicht im mindesten bräunt, was sie sonst in Berührung mit theerhaltigen Gasen sehr leicht thut. Nur wenn sehr viel Theer im Gase vorhanden, nimmt die Watte eine geringe Färbung an; man extrahirt sie in diesem Falle mit Schwefelkohlenstoff, um den mit fortgerissenen Theer zur Lösung und Bestimmung zu bringen. Die erhaltene Lösung lässt man in einem gewogenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei eine Mitverflüchtigung der vorhandenen leichtesten Oele eintritt. Erfahrungsmässig beträgt das Gewicht der mitverflüchtigten Oele ein Drittel vom Gewicht des erhaltenen Rückstandes und um diesen Betrag hat man letzteres zu vermehren. Uebrigens wird selten mehr als ½ Proc. der Gesammttheermenge in die Watte übergeführt und dadurch ein Ausfall im Resultat hervorgebracht, der so gering ist, dass er nur ausnahmsweise in Rechnung gezogen zu werden braucht.

In dem dünnen Weingeist lösen sich im ersten Stadium des

Durchleitens übrigens auch noch andere Gasbestandtheile auf, entbinden sich aber daraus im weiteren Verlaufe der Operation wieder und zwar in dem Maasse, als durch Condensation der im Rohgase enthaltenen Ammoniumverbindungen eine concentrirte Salzlösung entsteht.

Nachdem der Versuch beendet, nimmt man den Apparat auseinander, öffnet die Deckplatte des Gefässes *a*, spritzt mit Hilfe einer mit Alkohol von 35 ° Tr. gefüllten Spritzflasche den auf den Glocken *h* sitzenden, noch unzusammenhängenden Theer ab, indem man ihn mit der in *a* befindlichen Flüssigkeit vereinigt, und lässt das Ganze 12 Stunden lang stehen. Hierauf filtrirt man auf ein getrocknetes und gewogenes Filter unter Anwendung der Luftpumpe mit der Vorsicht, dass diese abgestellt wird, wenn man zuletzt den flüssigen Theer aufbringt. Nach erfolgtem Auswaschen bringt man das Filter mit seinem Inhalt unter einen Exsiccator und kann nun Beides nach zwölfstündigem Trocknen wägen. Das Wägen des Filters mit und ohne Theer erfolgt zweckentsprechend in einer Glasschaale mit steilen Rändern. Es ist nun unvermeidlich, dass an den Glocken und den Glaswänden des Gefässes *a* trotz Ausspülens Theerpartikel hängen bleiben. Sie zu gewinnen, fügt man den Apparat, dessen ursprüngliches Gewicht bekannt sein muss, wieder zusammen und leitet 100 Liter getrocknete Luft durch denselben. In diesem Luftstrom, der etwa 40 Minuten andauert, verdunstet alles an den Wandungen hängende Wasser sicher und die nun zu ermittelnde Gewichtszunahme entspricht der Menge des im Apparat zurückgebliebenen Theers. Die Wägungen erfolgen auf einer Wage, welche bei 1 K. Belastung noch 0,01 g. angiebt.

Will man mit Hilfe dieser Methode den Theergehalt eines Rohgases bestimmen, so muss man beträchtliche Gasvolumina verwenden. Theerreiche oft noch warme Gase lässt man, bevor sie in das Absorptionsgefäss *a* übertreten, eine längere gewogene Glasröhre passiren, die mit etwas Fall nach *a* an das Zuführungsrohr *c* angesetzt ist und in welcher hinlängliche Kühlung und damit Condensation von Theer stattfindet, welcher letztere sich dann am Boden von *a* sammelt. Man führt 250 Liter Gas durch den Apparat mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 Liter pro Stunde. Hatte das zu untersuchende Gas den Condensator bereits passirt, erfolgt also die Entnahme der Gasprobe vor oder hinter den Scrubbern, so muss man 500 Liter Gas zur

Untersuchung verwenden und kann ihm dann eine Geschwindigkeit von 50 bis 60 Liter pro Stunde geben.

Tieftrunk fand auf diese Weise in je 1000 cbm Gas

vor den Condensatoren	150	bis	200	k. Theer,
vor den Scrubbern . .	25	„	75	„ „
hinter den Scrubbern .	0,5	„	20	„ „

Diese Zahlen sind nur annähernde; sie schwanken ausserordentlich und zwar sind diese Schwankungen bedingt durch die verschiedensten Umstände, als da sind Beschaffenheit der Kohlensorte, Vergasungsmodus, Art der Condensation, Wirkung derselben, Art und Wirkung des Scrubberprocesses, Grösse der Apparate u. s. w.

Auch das sorgfältig gereinigte Leuchtgas, wie es käuflich an den Consumenten abgegeben wird, enthält noch theils direct, theils auf chemischem Wege verdichtbare Stoffe, deren Vorhandensein im Wesentlichen seine Leuchtkraft bedingt. Man hat nach Tieftrunk [1]) im Leuchtgase zwei Kategorien von Gasen anzunehmen, die Lichtgeber und die Lichtträger. Die letzteren bilden volumetrisch ca. 90 Proc. aller Bestandtheile und setzen sich zusammen aus ca. 50 Proc. Wasserstoff, 30 Proc. Sumpfgas, 10 Proc. Kohlenoxydgas. Diese Körper verdünnen die eigentlich leuchtenden Medien derart, dass unter geeigneten Umständen eine russfreie Verbrennung möglich wird, sind also ebenso wichtig und nothwendig wie die Lichtgeber. Zu letzteren gehört das zu ca. 4 Proc. auftretende ölbildende Gas, ferner das Butylen, zu 3 Proc. erscheinend, geringe Mengen von Acetylen und Crotonylen, beziehentlich Dämpfe flüssiger Kohlenwassertoffe. Wenn man, neben dem bei + 4 bis 8° siedenden Butylen, diese eigentlichen Flüssigkeiten durch Erkältung des Gases auf — 15° ausscheidet, so büsst dieses 36 Proc. seiner Gesammtleuchtkraft ein. Es sind ferner diese Kohlenwasserstoffe nicht ganz frei von Phenylsenföl und besitzen infolge dessen den penetranten Geruch, welcher unverbrannt ausströmendes Leuchtgas kennzeichnet.

Die verdichtbaren Kohlenwasserstoffe, denen auch das Naphtalin zuzurechnen ist, verdampfen und diffundiren im eigentlichen Gase in gleicher Menge, wie im luftleeren Raume, und es hängt die Stärke der Verdampfung, mithin auch die Dichte

---

[1]) Tieftrunk, Verh. z. Beförd. d. Gewerbfl., 1876, III. Beil., XX.

und Menge des erzeugten Dampfes, von der Verdampfbarkeit der Verbindung und diese wieder von der Temperatur ab.

Durch blosse Abkühlung gelingt es nicht, die Verdampfungskraft jener Stoffe aufzuheben und sie in flüssiger Gestalt zur völligen Abscheidung zu bringen. Man kann letztere nur durch chemische Mittel erreichen.

So bedient sich Berthelot [1]) zur Nachweisung und Bestimmung von Benzol (und Toluol) im Leuchtgase einer Methode, welche sich auf die Ueberführung dieses Körpers in Nitrobenzol gründet. Schüttelt man 2 bis 3 cc Leuchtgas mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure, so tritt schon der charakteristische Geruch des Nitrobenzols auf. Bei der quantitativen Bestimmung des Benzols leitet man langsam 50 Liter Gas durch 8 bis 10 cc rauchende Salpetersäure, bringt das gebildete Nitrobenzol durch Wasserzusatz zur Abscheidung, wäscht und trocknet es und kann es sodann wägen. Berthelot fand auf diese Weise im Pariser Leuchtgase 2 bis 3 Vol.-Proc. Benzoldampf, doch ist dieses Ergebniss etwas zu niedrig, weil es schwierig gelingt, alles Benzol in Nitrobenzol überzuführen und weil letzteres in der verdünnten Säure nicht ganz unlöslich ist. Das erhaltene Nitrobenzol enthält etwas Nitrotoluol und ausserdem einige andere Producte.

Rascher, und schon unter Anwendung von nur 15 bis 20 cc Leuchtgas, kann man nach Berthelot dessen Benzolgehalt auf folgende Weise bestimmen:

Man wählt ein Glaskölbchen von 15 bis 20 cc Inhalt mit weiter Oeffnung und bestimmt dessen Capacität unter den Versuchsbedingungen. Zu diesem Ende füllt man dasselbe in der pneumatischen Wanne mit Wasser und deplacirt dieses durch Zuleiten von Luft, wobei man das Kölbchen genau vertical zu stellen hat. Hiernach füllt man eine kleine 1 bis 1,5 cc fassende an einem Ende geschlossene Glasröhre mit Wasser, führt dieselbe von unten her in den vertical stehenden Ballon ein und schliesst diesen mittelst eines Korkes. Darauf lässt man die jetzt noch im Kolben enthaltene Luft in eine graduirte, in $^1/_{10}$ cc getheilte Röhre steigen und misst ihr Volumen. Man wiederholt dieselbe Operation 5 bis 6 Mal, wobei die Resultate auf $^1/_{10}$ cc,

[1]) Berthelot, Compt. rend., LXXXII. 871 u. 927; Wagn. Jahresber., 1876, 1121.

im Mittel auf $^1/_{20}$ cc übereinstimmen müssen und erhält so die Capacität der Ballons unter den Bedingungen der Analyse.

Um diese selbst auszuführen, füllt man den Kolben über Wasser mit Leuchtgas, nachdem zuvor die etwa vorhandene Kohlensäure entfernt worden ist, bringt die kleine Glasröhre, diesmal mit rauchender Salpetersäure gefüllt, ein, verschliesst und schüttelt um, wobei sich die vorhandenen Benzoldämpfe in Nitrobenzol verwandeln. Nach kurzer Zeit öffnet man geschickt, bringt ein kleines Stück festes Aetzkali in den Kolben und verschliesst sehr rasch. Abgesehen von dieser Operation, welche einige Uebung verlangt, damit kein merklicher Gasverlust eintritt, ist das ganze Verfahren sehr einfach und leicht Nach der Absorption der Salpetersäuredämpfe bringt man das Gas in die graduirte Röhre und misst es. Die Verminderung seines Volumens entspricht dem Dampf des vorhanden gewesenen Benzols und Tolulos, ausser welchem keine anderen Bestandtheile des Leuchtgases durch die Salpetersäure absorbirt werden. Berthelot fand auf diese Weise 3 bis 3,5 Vol.-Proc. Benzoldampf.

W. Dittmar [1]), welchem die Abscheidung des Benzols mit Salpetersäure keine befriedigenden Resultate gab und welcher auch vergeblich versuchte, dasselbe durch fette Oele oder durch Paraffinöle zurückzuhalten, empfiehlt als Absorptionsmittel für Benzoldampf Schnitzel von nicht vulkanisirtem Kautschuk, die man in ein Rohr einfüllt, welches das Leuchtgas zu passiren hat, nachdem es vorher durch Chlorcalcium getrocknet worden war.

Obwohl nicht eigentlich hierher gehörig, möge an dieser Stelle doch mit erwähnt werden, dass eine Anzahl anderer Bestandtheile des Leuchtgases, welche bei mittler Temperatur im Gaszustande auftreten und mehr oder minder leicht coërcibel sind, sich ebenfalls auf chemischem Wege, durch Absorption, daraus entfernen und so bestimmen lassen. Es sind dies die sogenannten Olefine von der allgemeinen Formel Cn H_2n, zu denen das Arthylen $C_2 H_4$, das Propylen $C_3 H_6$, das Butylen $C_4 H_8$ zu rechnen sind. Diese zu den Lichtträgern des Leuchtgases gehörigen Kohlenwasserstoffe werden sowohl durch Schwefelsäure, wie durch Chlor, oder bequemer durch Brom, in Verbindungen von anderem Aggregatzustand übergeführt und können auf diese Weise

---

[1]) W. Dittmar, Journ. f. Gasbeleuchtung, 1876, 758.

ihrer Menge nach bestimmt werden, wie dies später des Näheren beschrieben werden soll.

3) Das Messen der Gase.

Die Quantitätsermittlung eines Gases erfolgt entweder durch Messung seines Volumens, oder durch Bestimmung seines Gewichts. Die Messung der Gasvolumina kann eine directe oder indirecte sein; die directe erfolgt durch Ablesung an einem in Cubikcentimeter getheilten Messgefässe, welches letztere das Gas, durch eine geeignete Flüssigkeit abgesperrt, enthält; die indirecte beruht auf der Ermittlung des Volumens, oder auch des Gewichtes der Flüssigkeitsmenge, welche durch ein zutretendes Gas verdrängt wurde, oder welche umgekehrt zur Verdrängung des zu messenden Gases gedient hatte.

Die Gewichtsbestimmung von Gasen ist insofern stets eine indirecte, als der Wägung eines im Gaszustande befindlichen, mithin sehr voluminösen Körpers verschiedene practische Schwierigkeiten entgegenstehen und man deshalb genöthigt ist, das zu wägende Gas in eine Verbindung von anderem Aggregatzustand überzuführen, es auf dem Wege der Absorption an einen festen Körper zu binden, oder in einer Flüssigkeit zu lösen, oder aber es auf andere Weise, z. B. durch Verbrennung, in eine feste, tropfbarflüssige, oder, falls wiederum gasförmige, so doch absorbirbare Substanz überzuführen, deren Gewichtsermittlung sich mit Sicherheit und mühelos bewerkstelligen lässt.

Mag man nun auf die eine oder die andere Weise verfahren, unter allen Umständen wird sich mindestens eine Gasmessung nöthig machen, da ja das Untersuchungsobject sich ursprünglich im Gaszustande befindet. Ausserdem möge gleich hier bemerkt werden, dass es als Regel gilt, das Ergebniss einer Gasanalyse nicht in Gewichts-, sondern in Volumenprocenten auszudrücken; sobald man also den einen oder den anderen Gasbestandtheil auf gewichtsanalytischem Wege ermittelt hat, wird es nöthig, aus dem gefundenen Gewichte desselben seine Volumen zu berechnen.

Wir nennen die Gase elastische Flüssigkeiten, weil dieselben ihr Volumen ausserordentlich leicht verändern, weil sie im höchsten Grade zusammendrückbar und ausdehnbar sind. Ihre Moleküle äussern unter sich keine wechselseitige Anziehung und infolge dessen erweisen sie sich überaus leicht verschiebbar

und beweglich. Es wohnt demgemäss jedem Gase das Bestreben inne, den ihm gebotenen Raum auszufüllen, und es wird sich nur dann in Ruhe befinden, wenn seine Theile nach allen Richtungen hin gleichen Druck ausüben und umgekehrt gleichen Druck empfangen. Man nennt diese Eigenschaft der Gase ihre Ausdehnbarkeit oder ihr Expansionsvermögen; dasselbe äussert sich im Ruhezustande des Gases als ein dauernder Druck, dessen jedesmalige Grösse als Spannkraft oder Tension des Gases bezeichnet wird.

Wir vermögen nun der Spannkraft der Gase eine Grenze zu setzen und sie mehr oder minder zu überwinden, indem wir einen durch mechanische Mittel hervorgebrachten äussern Druck auf dieselben einwirken lassen. Hierdurch erfolgt eine Zusammenpressung des Gases, eine Verminderung seines Volumens, und zwar stehen nach dem Mariotte'schen Gesetze das Volumen des Gases und der auf letzterem lastende Druck in umgekehrtem Verhältniss zu einander, derart, dass wenn der Druck $= 1$, das Volumen $= 1$, wenn der Druck $= 2$, das Volumen $= {}^1/_2$, wenn der Druck $= {}^1/_2$, das Volumen $= 2$ ist. Dieses Gesetz gilt in gewissen Grenzen gleichmässig für alle Gase und erleidet nur eine Ausnahme bei den coërciblen Gasen, wenn deren Zusammenpressung bis zu dem Grade fortgesetzt wird, wo die Neigung des Gases, in einen anderen Aggregatzustand überzugehen, sich geltend zu machen beginnt.

Bei Gasmessungen sind namentlich die Schwankungen des atmosphärischen Druckes zu berücksichtigen, weil dieselben eine entsprechende Vermehrung oder Verminderung des gegebenen Gasvolumens zur Folge haben. Man bestimmt dieselben mit Hilfe eines Barometers und bedient sich dabei am besten des von R. Bunsen [1]) construirten Heberbarometers (Fig. 23), welches mittelst eines Lothes vertical aufgestellt wird und dessen in einer Linie liegenden Schenkel mit einer auf das Glas geätzten Theilung versehen sind. In den unteren Barometerschenkel ist ausserdem mittelst einer Fischbeinfeder ein ebenfalls eingeätzte Theilung tragendes Thermometer eingeklemmt. Die Ablesungen erfolgen aus einer Entfernung von 2 bis 3 m mittelst eines Fernrohrs, welches sich an einem verticalen Stabe bequem auf- und abschieben lässt.[2])

---

[1]) R. Bunsen, Gasometrische Methoden, Braunschweig. 2. Aufl. 24.

[2]) Bezugsquelle: C. Desaga, Heidelberg. Preise: Barometer mit Thei-

Da nun, wie erwähnt, die Volumenveränderung eines Gases bei eintretenden Druckschwankungen innerhalb der hier in Betracht kommenden Grenzen nach bestimmtem Gesetze erfolgt und für alle Gasbestandtheile dieselbe ist, so vermag man mit Hilfe einer einfachen Rechnung das Volumen zu ermitteln, welches ein gewisses Gasquantum bei einem für alle Fälle geltenden Normaldruck einnehmen würde. Als solcher gilt der Druck einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe oder der normale Barometerstand. Die Correctur erfolgt nach der allgemeinen Formel

Fig. 23.

$$V o = \frac{V B}{760},$$

in welcher

$V o$ das gesuchte Volumen des Gases bei Normaldruck,

V das Volumen des Gases beim Barometerstande B,

B den bei der Ablesung herrschenden Barometerstand

bezeichnet.

Wenn also z. B. bei einem Barometerstande von 738 mm ein Gasvolumen gerade 1 Liter beträgt, so würde das Gas bei Normaldruck den Raum von

$$\frac{1000 \cdot 738}{760} = 971{,}0 \text{ cc}$$

einnehmen.

Die Tension eines Gases erleidet aber nicht allein durch den Druck, sondern auch durch die Temperatur eine Veränderung. Ein Gasvolumen vergrössert sich bei Erwärmung und vermindert sich bei Abkühlung. Die Ausdehnung der nicht verdichtbaren Gase durch die Wärme beträgt für jeden Thermometergrad $^1/_{273}$ des Volumens, welches sie bei 0° einnehmen; wenn also ein Gasvolumen bei 0° 273 cc beträgt,

lung, nicht gefüllt, 6 Mark; Halter von Metall 5 Mark 50 Pf.; Thermometer, bis 50° in $^1/_5$, 4 Mark; Senkel zur verticalen Einstellung 1 Mark 50 Pf., Fernrohr mit Triebvorrichtung 85 Mark.

so wird es bei + 1° den Raum von 273 + 1 cc, bei t° denjenigen von 273 + t cc erfüllen, bei + 273° gerade Verdoppelung erleiden. Dieser Ausdehnungscoëfficient kann bei mittler Temperatur, selbst in den Grenzen von 0° bis 100°, für sämmtliche Gase als gleich angesehen werden und somit ist es möglich, die durch Temperaturdifferenzen herbeigeführte Veränderung eines Gasvolumens und den dadurch entstehenden Beobachtungsfehler auf dem Wege der Rechnung auszugleichen, indem man eine Normaltemperatur annimmt und das Volumen ermittelt, welches ein gemessenes Gas bei derselben besitzen würde. Die Normaltemperatur ist 0° und die Correction erfolgt nach der Formel

$$V\,o = V \cdot \frac{273}{273 + t} \text{ oder } = \frac{V \cdot 273}{273 + t},$$

wobei

$V\,o$ dem gesuchten Volumen des Gases bei Normaltemperatur,
V dem Volumen des Gases bei der Temperatur t,
t dem Temperaturgrade, bei welchem die Messung vorgenommen wurde,

entspricht.

Wenn, um ein Beispiel anzuführen, das Volumen eines Gases bei 20° gerade 1 Liter betrug, so wird letzteres bei 0° Normaltemperatur den Raum von

$$\frac{1000 \cdot 273}{273 + 20} = 931{,}7\,^{cc}$$

einnehmen.

Da man nun niemals bei Normaldruck und Normaltemperatur arbeitet, so ist man bei der Messung von Gasen jederzeit genöthigt, die erwähnte Correction vorzunehmen, und zwar bewirkt man dieselbe gleichzeitig, indem man die beiden erstgenannten Formeln zu einer einzigen verschmilzt, nämlich:

$$V\,o = \frac{V \cdot 273 \cdot B}{(273 + t) \cdot 760},$$

in welcher also

$V\,o$ das gesuchte Volumen des Gases bei 760 mm Barometerstand und 0° Temperatur,
V das Volumen des beim Barometerstande B und der Temperatur t gemessenen Gases,
B der bei der Beobachtung herrschende Barometerstand,
t die bei der Beobachtung herrschende Temperatur

bedeutet.

Wenn mithin das Volumen eines Gases bei 738 mm Barometerstand und 20° Temperatur gerade 1 Liter betragen hat, so würde dasselbe beim Normaldruck von 760 mm und der Normaltemperatur von 0°

$$\frac{1000 \,.\, 273 \,.\, 738}{(273+20) \,.\, 760} = 904{,}8 \text{ cc}$$

sein.

Man führt derartige Rechnungen gewöhnlich mit Hilfe von Logarithmen aus und kann sich zu diesem Zwecke die hier in Betracht kommenden Logarithmen für 273, für 760, für $273 + t$, letztere innerhalb der Mitteltemperaturen (10 bis 25°), ein für allemal notiren.

Ausser den bis jetzt besprochenen Correctionen für Druck und Temperatur macht sich nun aber noch eine dritte nöthig, sobald das zu messende Gas sich nicht in trocknem, sondern in feuchtem, mit Wasserdampf gesättigtem Zustande befindet, ein Fall, der bei technischen Gasuntersuchungen wohl immer eintritt, schon weil man zumeist Wasser als Sperrflüssigkeit verwendet. Sobald man ein trocknes Gas mit Wasser in Berührung bringt, vergrössert sich sein Volumen, indem ein Theil des Wassers verdampft, sich also selbst in Gasgestalt verwandelt. Wassergas übt aber wie jedes andere Gas einen gewissen Druck aus und diesen Druck — die Spannung oder Tension des Wasserdampfs — hat man beim Messen feuchter Gase in Berücksichtigung zu ziehen.

Ein gegebenes Gasvolumen vermag nur eine ganz bestimmte Menge, ein Maximum von Wasserdampf aufzunehmen und ist dann damit gesättigt. Aber der Sättigungsgrad ist bei verschiedenen Temperaturen ein versehiedener und je höher die Temperatur steigt, um so stärker erfolgt die Wasserverdampfung, um so mehr vermag ein Gas Wasserdampf aufzunehmen und um so stärker macht sich demgemäss auch die Tension des Wasserdampfes geltend.

Aus der folgenden Tabelle [1]) ergiebt sich die Tension des Wasserdampfes in Millimetern Quecksilberhöhe bei den während der Messung von Gasen in Betracht kommenden Temperaturen:

---

[1]) Eine von — 2° bis + 35° C. reichende, sich bis auf die Zehntelgrade erstreckende Tabelle der Tension des Wasserdampfes findet sich in Bunsen's gasometr. Methoden, 2. Aufl. 357.

Temperatur.	Tension des Wasserdampfes.	Temperatur.	Tension des Wasserdampfes.
— 10 ° —	2,093 mm	+ 14 ° —	11,908 mm
— 5 ° —	3,113 „	15 ° —	12,699 „
0 ° —	4,600 „	16 ° —	13,536 „
+ 1 ° —	4,940 „	17 ° —	14,421 „
2 ° —	5,302 „	18 ° —	15,357 „
3 ° —	5,687 „	19 ° —	16,346 „
4 ° —	6,097 „	20 ° —	17,391 „
5 ° —	6,534 „	22 ° —	19,659 „
6 ° —	6,998 „	24 ° —	22,184 „
7 ° —	7,492 „	26 ° —	24,988 „
8 ° —	8,017 „	28 ° —	28,101 „
9 ° —	8,574 „	30 ° —	31,548 „
10 ° —	9,165 „	35 ° —	41,827 „
11 ° —	9,792 „	40 ° —	54,906 „
12 ° —	10,457 „	45 ° —	71,391 „
13 ° —	11,162 „	50 ° —	91,982 „

(Regnault.)

Will man das Volumen eines mit Wasserdampf gesättigten Gases auf das Volumen umrechnen, welches es im trocknen Zustande haben würde, so hat man nur von dem bei der Messung herrschenden Barometerstand B den Betrag der Tension des Wasserdampfes bei der gleichzeitig herrschenden Temperatur $= f$ abzuziehen und die erhaltene Zahl $B - f$ bei der Berechnung auf den Normalbarometerstand einzusetzen. Denn das Volumen des Gases hat sich durch die Zugesellung von Wasserdampf um den Betrag der Grösse f vermehrt. Man erhält durch Einführung von $B - f$ an Stelle von B die sämmtliche Correctionen umfassende Formel

$$V o = \frac{V \,.\, 273 \,.\, (B - f)}{(273 + t) \,.\, 760}.$$

Wenn demnach ein mit Feuchtigkeit gesättigtes Gas bei 738 mm Barometerstand und 20 ° Temperatur den Raum von 1 Liter erfüllt, so würde sein Volumen im trocknen Zustande, bei Normaldruck und Normaltemperatur

$$\frac{1000 \,.\, 273 \,.\, (738 - 17{,}4)}{(273 + 20) \,.\, 760} = 884{,}4 \text{ cc}$$

betragen.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die Anwendung dieser Formel voraussetzt, dass das zu messende Gas auch wirk-

lich völlig mit Wasserdampf gesättigt sei, was übrigens bei Anwendung von wässrigen Sperrflüssigkeiten jederzeit der Fall ist.

Bei vielen gasometrischen Untersuchungen für technische Zwecke, namentlich bei solchen, welche so geringe Zeit in Anspruch nehmen, dass ein wesentlicher Wechsel der Temperatur und des Barometerstandes inzwischen nicht zu fürchten steht, sind derartige Correctionen vollkommen entbehrlich, doch gilt dies durchaus nicht für alle Fälle. G. Brügelmann [1]) hat z. B. darauf aufmerksam gemacht, dass ein Gasvolumen von 10000 cc seine Ausdehnung vergrössert oder verringert

1) für 20 °, je nachdem es um dieselben erwärmt oder abgekühlt wird, durch
   a) die Temperaturschwankung um etwa 700 cc = 7 Vol.-Proc.;
   b) den Wechsel der Tension des Wasserdampfes um etwa 250 cc = 2,5 Vol.-Proc.;
2) für 40 mm Barometerhöhe, je nachdem der Druck um dieselben zu- oder abnimmt, um etwa 500 cc = 5 Vol.-Proc.

Allerdings sind für vorliegendes Beispiel absichtlich hohe, fast die höchsten Schwankungen angenommen worden, welche sich bei dem Messen der Gasvolumina unter den angegebenen Verhältnissen einstellen werden. Wenn sich diese Schwankungen auch einerseits als Luftdruck, andererseits als Temperatur und als Tension des Wasserdampfes ab und zu entgegenwirken, ihren Einfluss also verringern, so summiren sie sich dafür in anderen Fällen desto stärker und vergrössern dann dem entsprechend den Fehler einer bloss directen Messung.

Wird demnach der technische Gasanalytiker bei seinen Untersuchungen ziemlich oft in die Lage kommen, den jeweiligen Barometer- und Thermometerstand berücksichtigen und die entsprechenden Correctionen anbringen zu müssen, so kann andererseits der Nutzen einer Gasuntersuchung gänzlich hinfällig werden, wenn die Erlangung des Resultats nicht sehr rasch erfolgt, wenn sie z. B. durch zeitraubende Beobachtungen und Rechnungen aufgehalten wird.

Es möge deshalb auf ein sehr einfaches Hilfsmittel hingewiesen werden, welches die Messung der Gasvolumina ohne Beobachtung der Temperatur und des Barometerstan-

---

[1]) G. Brügelmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1876, 179.

des ermöglicht, unter der Bedingung, dass sich dieselben im mit Wasserdampf gesättigten Zustande befinden, und welches eine ausserordentlich rasche Reduction auf das Normalvolumen gestattet. Der hierzu dienende Apparat ist in Fig. 24 abgebildet.

Fig. 24.

Derselbe besteht aus einer etwa meterlangen Glasröhre von über 120 cc Fassungsraum, welche mit einer genauen bis zu 120 gehenden Cubikcentimetertheilung versehen ist, derart, dass diese sich bis auf $^1/_{10}$ cc erstreckt und der Nullpunkt oben, im Kopfe der Röhre sich befindet. Uebrigens genügt es, wenn die Theilung erst von 100 cc ab beginnt. Man befeuchtet die innere Wandung der sorgfältig gereinigten Röhre mit Wasser und giesst dann so viel Quecksilber in dieselbe ein, dass dieses, wenn man sie mit dem Finger schliesst und darauf umkehrt, etwa bis zum Theilstrich 100 reicht. In dieser Stellung senkt man sie in einen mit Quecksilber gefüllten Glascylinder ein. Nun beobachtet man genau den eben herrschenden Barometer- und Thermometerstand und berechnet, welches Volumen 100 cc mit Feuchtigkeit gesättigte Luft von Normaldruck und Normaltemperatur unter den obwaltenden Verhältnissen einnehmen würden.[1]) Mit Hilfe eines zur feinen Spitze ausgezogenen Glassröhrchens lässt man dann aus einem durch Schraubenquetschhahn abgesperrten Gasometer so viel Luft zutreten, bis das Quecksilber bis zu dem diesem berechneten Volumen entsprechenden Theilstrich gesunken ist. Man hat auf diese Weise

[1]) Die Rechnung erfolgt nach der Formel

$$V = \frac{(760 - 4{,}6)\ 100\ .\ (273 + t)}{273\ (B - f)}.$$

ein Luftvolumen zum Abschluss gebracht, welches sich jederzeit in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande befindet und bei normalem Druck und normaler Temperatur genau 100 cc betragen würde. Dasselbe vergrössert oder verkleinert sich mit jeder äusserlichen Druck- und Temperaturveränderung in demselben Maasse, wie ein in seiner Nähe und in Untersuchung befindliches Gasvolumen, so dass man den Apparat nur im Arbeitszimmer aufzustellen und bei Gasmessungen über Wasser seinen Stand zu beobachten hat, wobei natürlich der innere Quecksilberspiegel sich mit dem äusseren in gleicher Höhe befinden muss. Durch eine einfache Proportion findet man dann das Normalvolumen des gemessenen Gases, denn es ist

$$V : Vo = V^1 : Vo^1,$$

wobei

V das bei dem augenblicklichen Barometer- und Thermometerstand beobachtete Luftvolumen in der Röhre,
Vo dasselbe bei normalem Barometer- und Thermometerstand,
V^1 das bei dem augenblicklichen Barometer- und Thermometerstand gefundene Volumen des untersuchten Gases,
Vo^1 dasselbe bei normalem Barometer- und Thermometerstand

ist.

Es lassen sich mit Hilfe dieses in stetiger Wirksamkeit bleibenden Apparates Beobachtung wie Rechnung ausserordentlich vereinfachen und abkürzen. [1])

Sofern die Ausführung von Gasuntersuchungen nicht am Enstehungsorte des Gases, sondern im Laboratorium stattfindet, empfiehlt es sich, auf die Auswahl des Arbeitslocals die nöthige Aufmerksamkeit zu wenden. Allerdings wird man nicht immer in der Lage sein, wählen zu können, ist dies jedoch der Fall, so berücksichtige man nach Möglichkeit, was R. Bunsen in dieser Hinsicht vorgeschrieben hat. Besonders geeignet ist hiernach ein geräumiges Zimmer mit dicken Mauern, welches nicht an geheizte Räume stösst und den directen Sonnenstrahlen

---

[1]) Bezugsquelle: Franz Hugershoff, Leipzig, Schillerstrasse 3. Preis 28 Mark 50 Pf.

Erst nach bereits erfolgter Anfertigung vorbeschriebenen Apparates wurde es dem Verf. bekannt, dass die darin verwirklichte Idee keine neue ist, sondern bereits von Williamson und J. W. Russel (Journ. of the Chem. soc., XVII, 238), wie auch von W. Gibbs (Americ. Journ. of science, Bd. 49, May 1870, p. 1) ausgesprochen wurde. (Vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1870, 473.)

nicht zu sehr ausgesetzt ist. Dasselbe soll möglichst hell sein und sein Licht durch mehrere grosse, nach Norden gelegene Fenster empfangen. In einem derartigen Zimmer pflegt die Temperatur kaum um mehr als 1° täglich zu variiren, selbst wenn im Freien plötzlich Schwankungen von 8° bis 12° eintreten. Im Winter würde es sich empfehlen, die Heizung über Nacht unter Anwendung eines Regulirofens vorzunehmen, welcher am Abend entzündet wird und am Morgen niedergebrannt ist; es wird hierdurch die bei Gasuntersuchungen höchst störende Circulation kalter und warmer Luftströme abgemindert und die Einwirkung strahlender Wärme auf die Messapparate vermieden. Thüren und Fenster sollen zu dem Ende möglichst gut und dicht schliessen.

Der Arbeitstisch muss mit Wasserleitung, Wasserabfluss und Gasabzug versehen sein, durch welch' letzteren man nicht verbrauchte Gasproben in eine Esse entleeren kann, und mit ganz besonderer Sorgfalt hat man endlich darauf zu achten, dass Sperr- und Absorptionsflüssigkeiten in möglichst gleichmässiger Temperatur erhalten werden, welche mit derjenigen des Arbeitsraumes übereinstimmen soll. Denn es ist selbstverständlich, dass ein in einem Raum von 15° aufbewahrtes Gasvolumen sich beträchtlich vermindern würde, wenn man zu seiner Verdrängung das vielleicht nur 8° warme Wasser der Wasserleitung benutzen wollte oder dass es sich andererseits entsprechend vergrössern müsste, wenn man auf dasselbe eine vielleicht eben frisch bereitete, noch warme Absorptionsflüssigkeit einwirken liese. Aus diesem Grunde ist die Anbringung eines ständigen, etwa 50 Liter haltenden mit destillirtem Wasser gefüllten Reservoirs unerlässlich; man stellt dasselbe an einem geeigneten Orte, möglichst entfernt vom Ofen, inmitten des Zimmers auf und hat auf solche Weise jederzeit einen hinlänglichen Vorrath von Sperrwasser von mittler Temperatur zur Verfügung. Ebenso müssen sämmtliche zu benutzende Absorptionsflüssigkeiten im Arbeitszimmer selbst und nicht in einem anderen kälteren oder wärmeren Local aufbewahrt werden.

Es ist bereits erwähnt worden, dass man das Ergebniss einer Gasuntersuchung in Volumenprocenten auszudrücken pflegt, wodurch die Vorstellung von der Beschaffenheit eines Gasgemenges erleichtert wird. Es steht jedoch zu erwarten, dass die Gasanalyse insofern wirthschaftliche Bedeutung erlangen wird, als man ihre Ergebnisse bei der Berechnung von Vorlaufen und

Ausbringen der wägbaren Substanz mit heranziehen wird, aus welch' letzterer die Gase ja häufig genug entstehen. In solchem Falle macht sich zunächst die Messung des gesammten entstandenen Gasvolumens nöthig, für welche wir bis jetzt allerdings nur unzulängliche Methoden besitzen, und ferner hat man das Resultat der volumetrischen Analyse in Gewichtsprocenten auszudrücken. Man erhält das Gewicht eines Gases, indem man sein Volumen, in Litern oder Cubikcentimetern ausgedrückt, mit dem Gewichte eines Liters oder eines Cubikcentimeters desselben multiplicirt, nachdem vorher die Reduction auf normalen Druck und normale Temperatur stattgefunden hat. Eine für diesen Zweck sehr geeignete, bequeme Berechnungstabelle findet sich in Bunsen's gasometrischen Methoden, 2. Aufl., S. 380, auf welche für etwa vorkommende Fälle verwiesen sein möge.

4) Die Absorptions- und Messapparate.

Die Untersuchung von Gasgemischen erfolgt in den meisten Fällen auf absorptiometrischem Wege und es wird hierbei entweder die durch Absorption herbeigeführte Volumenverminderung direct gemessen, oder es erfolgt die Bestimmung des absorbirten Gasbestandtheils auf dem Wege der Gewichts- oder der Maassanalyse (Titrirmethode).

Die Operationen und Apparate, deren man sich bei Ausführung derartiger gewichts- und maassanalytischer Untersuchungen bedient, sind zum Theil die allgemein verwendeten und hinsichtlich dieser möge auf die vorhandenen Specialwerke [1]) hingewiesen werden. Dagegen soll im Nachfolgenden eine Beschreibung derjenigen Apparate gegeben werden, welche vorwiegend oder ausschliesslich für die Zwecke der technisch-chemischen Gasanalyse bestimmt sind, und zwar mit der besonderen Bemerkung, dass hierbei eine thunlichst verallgemeinerte Anwendung des bereits Bekannten angestrebt wurde.

a) Apparate für die Absorption von Gasen durch feste Substanzen.

Die Vorrichtungen, welche man benutzt, um einzelne Bestandtheile eines Gasgemisches durch feste Substanzen zur Ab-

---

[1]) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, Braunschweig 1875; H. Rose-R. Finkener, Handbuch der analytischen Chemie, Leipzig 1871; Fr. Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode, Braunschweig 1874.

sorption zu bringen, finden namentlich in solchen Fällen Anwendung, wo die Beschaffenheit des Gases eine Berührung desselben mit Flüssigkeiten nicht gestattet, oder wo die Vermeidung dieser Berührung aus Bequemlichkeitsrücksichten geboten erscheint.

Zumeist verwendet man Absorptionsröhren aus Glas, welche mit der in gröblichen Stücken befindlichen oder gekörnten absorbirenden Substanz gefüllt werden und denen man je nach Bedürfniss verschiedene Länge, Weite und Gestaltung giebt. Handelt es sich darum, die Menge des absorbirten Gases aus der Gewichtszunahme des Absorptionsrohres zu bestimmen, so muss dieses, möglichst leicht, aus dünngeblasenem Glase hergestellt sein.

Die Absorptionsröhre in ihrer einfachsten Gestaltung ist ein Glasrohr von 10 bis 15 ^{mm} Weite und je nach Erforderniss von 10, 20, ja 50 ^{cm} Länge, dessen offene, gerade abgeschnittene Enden durch Verschmelzung der Ränder abgerundet werden und die man beiderseitig mit einem einfach durchbohrten Kork oder Kautschukstopfen versieht, welcher ein engeres, kurzes Ansatzrohr trägt, durch welches die Verbindung der Röhre mit irgend einem Apparat unter Einschaltung eines Stückes Kautschukschlauch vermittelt wird. Hat man mehrere solcher Röhren untereinander zu verbinden, so legt man sie bündelartig zusammen und schiebt dann an beiden Enden einen elastischen Kautschukring darüber.

Fig. 25.

Da mit der Zahl der Pfropfen die Möglichkeit des Undichtwerdens wächst, so beschränkt man sich zweckmässig darauf, nur die eine Seite des Absorptionsrohrs durch Pfropfen zu schliessen, welche dann zum Einfüllen der absorbirenden Substanz dient, die andere aber durch Ausziehen über der Lampe in erforderlicher Weise zu verjüngen. Man kann dann gleichzeitig am verjüngten Ende eine oder mehrere Kugeln anblasen (Fig. 25), in welchen sich Condensationsproducte, z. B. Wasser, anzusammeln vermögen.

Da langgestreckte Röhren viel Raum beanspruchen, so zieht man es vielfach vor, dieselben U-förmig zusammenzubiegen, wie dies aus der Abbildung Fig. 26 ersichtlich ist. Die linksbefindliche ist die ursprüngliche, seit Jahren verwendete Marchand'-

sche Absorptionsröhre, welche auf der einen Seite mit einem durchbohrten, ein Verbindungsrohr tragenden Pfropfen versehen ist. Um diese Durchbohrung zu vermeiden, empfiehlt Volhard [1]),

Fig. 26.

beide Rohrabzweigungen seitlich anzublasen und den Schluss der Füllöffnungen mit vollen Pfropfen zu bewerkstelligen, während H. Fresenius [2]) sich auf die Anbringung nur einer, ebenfalls mit vollem Pfropfen zu schliessenden Füllöffnung beschränkt. Die an die eine Rohrabzweigung angeblasene Kugel bleibt ungefüllt und dient zur Aufnahme von flüssigen Condensationsproducten. Treten letztere in erheblicher Menge auf, wie es z. B. bei der Verbrennung grösserer Volumina wasserstoffhaltiger Gase, die unter reichlicher Wasserbildung erfolgt, der Fall ist, so bedient man sich zweckmässig der in Fig. 27 abgebildeten Absorptionsröhre, bei welcher die angeblasenen Kugeln eine bedeutende Condensationsfläche darbieten. Die verdichtete Flüssigkeit sammelt sich dann unten im Stiefel an, ohne mit dem in dem erweiterten Rohransatz befindlichen Absorptionsmittel in Berührung zu kommen.

Fig. 27.

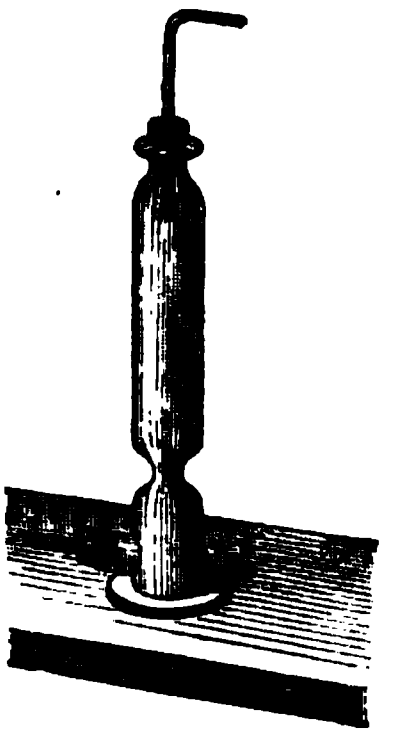
Sehr zweckmässig und bequem ist ferner in Fällen, wo keine Wägung des Gefässes nöthig ist und es sich namentlich darum handelt, grössere Gasmengen zu trocknen, oder von einem Gasbestandtheil zu befreien, die Anwendung der von R. Fresenius empfohlenen, stehenden Absorptionscylinder mit Fuss (Fig. 28), in welche das Gas durch die

---

[1]) J. Volhard, Ann. d. Chem. u. Pharm., 176, 339.
[2]) H. Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem., 14, 334.

untere Tubulatur eintritt, hierauf die von der Einschnürung des Cylinders bis an dessen Hals reichende absorbirende Schicht passirt und durch den oberen Rohransatz wieder abgeleitet wird. In gleicher Weise lässt sich der von Tieftrunk angegebene, S. 52 abgebildete Absorptionscylinder verwenden.

Fig. 28.



Die Füllung dieser „trocknen“ Absorptionsgsfässe kann eine sehr mannichfaltige sein. Theils erfolgt sie, wie beim Trocknen von Gasen, mit hydroscopischen Substanzen, z. B. Chlorcalcium, theils mit eigentlich chemisch wirkenden Stoffen, die ein durchpassirendes Gas in eine Verbindung von festem Aggregatzustand überführen. Letzteres ist z. B. der Fall bei der Bindung von gasförmigen Säuren durch Aetzkali oder Natronkalk, oder der Absorption von Schwefelwasserstoff durch mit Kupfersulfat imprägnirtem Bimsstein. Häufig führt man die Absorption auch herbei unter Anwendung flüssiger Reagentien, welche man dann durch ein poröses Füllmaterial zur Aufsaugung und damit zur Vertheilung auf eine grosse Oberfläche bringt. Die Füllung kann dann bestehen aus Bimsstein, Koks, Gypskugeln, porösen Thonkugeln, wie man solche durch Ankneten von Porzellanthon mit möglichst viel feinen Sägespähnen, Formen, Trocknen und Brennen unter Luftzutritt erhält; ferner aus Glassplittern, Glasperlen, Glasrohrabschnitten, Kautschukschnitzeln u. A. m. Um die Absorptionsapparate möglichst lange wirksam zu erhalten, ist es nöthig, während des Nichtgebrauchs ihre Rohrmündungen mit kleinen dichten Korken, oder zweckmässiger mit kurzen Stücken Kautschukrohr zu schliessen, in deren Ausgangsende man den Abschnitt eines Glasstabes geschoben hat.

Gleiche Einrichtungen dienen auch zur Filtration der Gase (vgl. S. 44), zur Rückhaltung von Russ, Flugstaub, Theer u. dgl. und man füllt sie dann mit Watte, loser Baumwolle, Schiessbaumwolle oder Glaswolle.

b) Apparate für die Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

Wo diese zulässig, giebt man der Anwendung von flüssigen Absorptionsmitteln den Vorzug, weil dieselben leichter und inniger in Berührung mit dem Gase gebracht werden können und

ihm stets eine frische Angriffsfläche darbieten. Je grösser d e Oberfläche der Flüssigkeit ist, je mehr man also diese vertheilt und ausbreitet, oder je häufiger man sie mit dem Gase in Berührung bringt, desto rascher und unvollkommener erfolgt die Aufnahme des absorbirbaren Gasbestandtheils.

Die einfachste Absorptionseinrichtung unter Anwendung von Flüssigkeiten ist die gewöhnliche Waschflasche in ihrer bekannten Gestaltung. Bei derselben wird, wie jederzeit beim Arbeiten mit Gasen, völlig dichter Schluss des in der Regel aus Kautschuk bestehenden Stopfens und seiner Durchbohrungen vorausgesetzt. Eine dieser Anforderung entsprechende, in jeder Hinsicht empfehlenswerthe Waschflasche ist die von E. Drechsel[1]) construirte (Fig. 29). Bei ihr sind die Röhren zur Zu- und Ableitung des Gases mit einer Glaskappe, welche luftdicht in den Hals der eigentlichen Flasche eingeschliffen ist, zu einem Stück verschmolzen. Der Apparat ist leichter zu reinigen, zu füllen und überhaupt zu handhaben, als die bisher gebräuchlichen und, da man zur Verbindung desselben mit anderen Apparaten nur sehr wenig Kautschukschlauch bedarf, auch in solchen Fällen gut verwendbar, wo Kautschuk angreifende Gase oder Dämpfe entwickelt werden.

Fig. 29.

Hat man ein Gas durch eine verhältnissmässig geringe Flüssigkeitsmenge zu führen, so lässt sich recht zweckmässig ein hoher und enger, nicht zu dünnwandiger Probircylinder verwenden, dem man durch Einsetzen in einen gedrehten Holzfuss festen Stand giebt (Fig. 30). Derselbe wird, ganz wie eine Waschflasche, mit Gas-Zu- und Ableitungsrohr versehen, nur empfiehlt es sich, den in die Flüssigkeit eintauchenden, bis nahe zum Boden des Probircylinders führenden Röhrenschenkel zu einer feinen Spitze auszuziehen, dieselbe im noch weichen Zustande breit zu drücken und sodann nach Art eines Häkchens nach oben umzubiegen. Durch die so erhaltene schlitz-

[1]) E. Drechsel, Journ. pr. Chem., N. F., 13, 479. — Bezugsquelle. Greiner & Friedrichs im Stützerbach in Thüringen, Franz Hugershoff in Leipzig, Schillerstrasse 3.

oder maulartige Oeffnung sieht man dann das Gas in Gestalt eines zusammenhängenden feinen Strahls austreten, welcher lebhaft in der hohen, schmalen Flüssigkeitssäule emporwirbelt, wodurch eine bedeutend vermehrte Absorptionsfläche erzielt wird.

In einzelnen Fällen kann es vorkommen, dass man, um ein Gas absorbirbar zu machen, ein zweites gleichzeitig zuleiten muss, welches auf das erste chemisch einwirkt und es in eine lösliche Verbindung umwandelt. Stickoxydgas z. B. gehört zu den schwierig absorbirbaren Gasen und wird u. A. von concentrirter Schwefelsäure, welche bekanntlich salpetrige Säure mit Begierde absorbirt, nicht aufgenommen. Giebt man aber dem Stickoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure Gelegenheit, mit Sauerstoff zusammenzutreffen, so wird es augenblicklich oxydirt und in Gestalt von Nitrosulfonsäure von der vorgeschlagenen Schwefelsäure zurückgehalten. Um dies zu erreichen, giebt man dem Gaszuführungsrohr des Absorptionsgefässes eine seitliche Abzweigung, wie Fig. 31 dies veranschaulicht. Durch den einen Schenkel des T-Rohres führt man das stickoxydhaltige Gas, durch den anderen Sauerstoff oder Luft ein und diese Luftzufuhr kann, wenn man das Absorptionsgefäss mit einem Aspirator verbindet, auf dem Wege einfachen Ansaugens durch das im Uebrigen offene Ansatzrohr erfolgen, wobei man zur besseren Regelung höchstens einen mit Schraubenquetschhahn versehenen Kautschukschlauch anzusetzen hat.

Fig. 30.

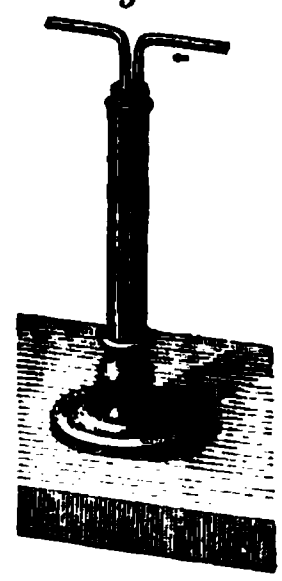
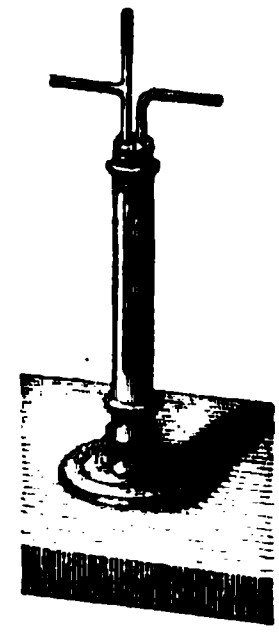


Fig. 31.



Absorptionsgefässe von ähnlicher Einrichtung, wie jene kleinen unter Anwendung eines Probircylinders erhaltenen, lassen sich aber auch in grösseren Dimensionen herstellen und erweisen in vielen Fällen vortreffliche Dienste. Man muss sie dann solider armiren, ähnlich wie das in Fig. 32 abgebildete.[1]) Zur Aufnahme der Flüssigkeit dient ein hoher, ziemlich starkwandiger, oben glatt abgeschliffener Glascylinder, welcher in einen mit Blei beschwerten Holzfuss eingesetzt ist. An seinen oberen Rand ist ein mit Schraubengewinde versehener Messingring festgekittet, auf welchen, nach Einlegung einer Kautschukdichtung, eine Mes-

---

[1]) Bezugsquelle: Franz Hugershoff, Leipzig, Schillerstrasse 3. Preis 14 Mark 50 Pf.

singplatte aufgeschraubt werden kann, durch welche zwei rechtwinklig abgebogene Messingrohre führen, die dicht unter dem Verschluss enden und in deren eines das gläserne, mit ausgezogener und aufwärts gekrümmter Spitze versehene Gasleitungsrohr eingekittet ist. Andererseits trägt diese Metallröhre einen Messinghahn mit langem Hebel, durch den sich der Gaszutritt sehr genau reguliren lässt, und zwar hat dieser Hahn *h* zwei Durchbohrungen und sein Schlüssel, durch den die eine dieser Durchbohrungen in dessen Längsrichtung führt, endet in einen Ansatz, über welchen man ein Stück durch Quetschhahn verschliessbares Stück Kautschukschlauch *c* schiebt. Das Rohr *a* verbindet man mit dem Saugrohr der Entnahmestelle, *b* mit einem Aspirator, *c* mit einer kleinen Saugpumpe. Man setzt dann zunächst *a* in Communication mit *c*, saugt die in der Rohrleitung stehende Luft ab und lässt dann erst durch Umstellung des Hahnes *h* das Gas durch das Absorptionsgefäss treten.

Fig. 32.
h

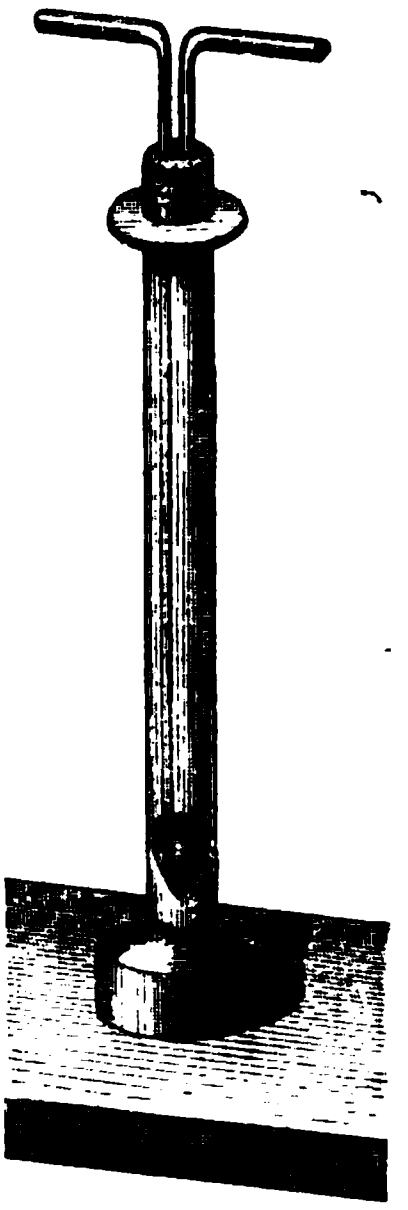
Auch Tieftrunk [1]) hat gefunden, dass diese hohen cylindrischen Waschgefässe gute Dienste leisten, wenn man ein Gas durch eine geringe Menge Absorptionsflüssigkeit zu leiten hat. Er bedient sich ihrer bei der Ammoniakbestimmung im schwefelwasserstofffreien Leuchtgase, bei welcher 100 Liter Gas mit einer Geschwindigkeit von 15 bis 20 Liter pro Stunde durch nur 2 ^{cc} $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure geleitet werden. Es ist für diesen Zweck wesentlich, dass man einen gewöhnlichen, mit Fuss versehenen Glascylinder auswähle, der sich innerlich nach dem Boden zu stark verjüngt, fast zuspitzt, so dass die geringe Flüssigkeitsmenge eine Schicht von 3 bis 4 ^{cm} Höhe bildet, in welche das Zuleitungsrohr 1 bis 2 ^{cm} tief eintaucht. Um dem Glascylinder festen Stand zu geben, ist er in einen mit Blei beschwerten Messingfuss eingelassen (Fig. 33). Trotzdem dass das

[1]) Tieftrunk, Briefl. Mitth. — Bezugsquelle: Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin C, Rosenthalerstrasse 40. Preis incl. Pipette u. Schlauch 6 Mark.

Volumen des durch eine sehr kleine Menge Flüssigkeit passirenden Gases pro Zeiteinheit ein bedeutendes, die Geschwindigkeit des Durchgangs also eine erhebliche ist, beobachtet man doch in diesem Falle jederzeit vollkommene Ammoniakabsorption.

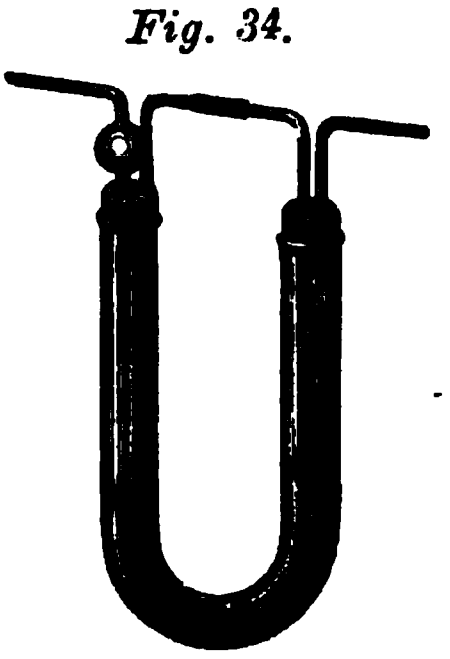
Weitaus wirksamer sind die Absorptionsapparate, in welchen das Gas in wiederholte Berührung mit der Flüssigkeit kommt. Dies erreicht z. B. H. Fleck [1]) höchst zweckmässig in ein und derselben Flüssigkeitsmenge, indem er als Absorptionsgefäss eine U-Röhre anwendet (Fig. 34), die gewissermaassen eine Combination zweier Absorptionscylinder darstellt, also doppelte Wirksamkeit besitzt und sich dabei sehr bequem füllen, entleeren und reinigen lässt. Die beiden Gaszuleitungsröhren müssen verschiedene Länge haben, da der Flüssigkeitsstand in den communicirenden Röhrenschenkeln ein verschiedener ist und zwar zieht man das längere Rohr in eine Spitze aus, oder wählt es doch auf jeden Fall weiter, als das andere, weil sonst der Austritt der Gasblasen leicht ein stossweiser wird. Auch empfiehlt es sich, den Apparat etwas nach rückwärts geneigt aufzuhängen.

Fig. 33.



Neben bequemer Handhabung bei guter Absorption bietet die Fleck'sche Vorrichtung noch die Annehmlichkeit, dass ihr Inhalt sehr leicht zugänglich ist. So kann man z. B. im Absorptionsgefäss selbst Titrirungen vornehmen, oder bei etwaiger Ausscheidung von Niederschlägen innerhalb der Absorptionsflüssigkeit diese zum Absetzen bringen und sodann einen beliebigen Theil der geklärten Flüssigkeit mit der Pipette herausheben, ganz so wie dies Alles bei einer einfachen Waschflasche geschieht.

Fig. 34.



Tieftrunk [2]) verwendet bei der Ammoniakbestimmung im rohen Leuchtgase ebenfalls eine doppelt wirkende Vorrichtung

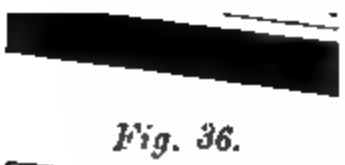
---

[1]) H. Fleck, Journ. pr. Chem., N. F., 3, 352.

[2]) Tieftrunk, Briefl. Mitth. — Bezugsquelle: Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin C, Rosenthalerstrasse 40. Preis 5 Mark.

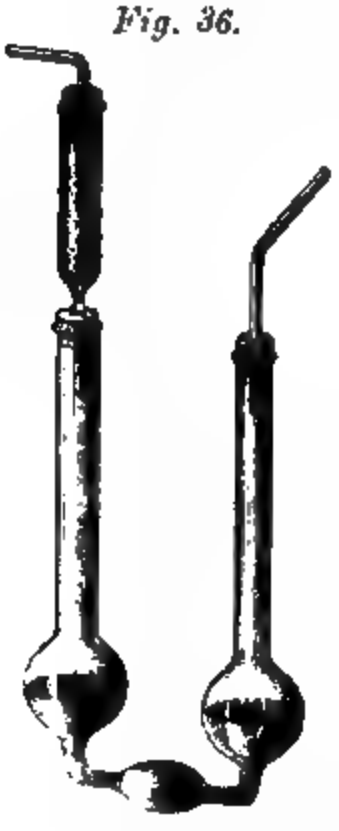
an, indem er eine gewöhnliche Waschflasche mit einem besonderen Waschaufsatz versieht, wie Fig. 35 dies veranschaulicht.

Fig. 35.



Das Gas tritt durch das Rohr *a* in die 25 cc Absorptionsflüssigkeit enthaltende Waschflasche *b* und sodann in den gläsernen, in die zweite Durchbohrung des Kautschukpfropfens eingesetzten Aufsatz *c*, durch dessen obere Tubulatur man 5 cc derselben Waschflüssigkeit eingiesst. Die Weite des Aufsatzes beträgt 26 mm; die Länge des Gaszuführungsrohrs von der oberen Biegung bis zur Austrittsstelle 6 cm, der Durchmesser desselben 5 mm, derjenige des Ableitungsrohrs 9 mm, und zwar ist die Innehaltung dieser Dimensionen für den vorerwähnten Zweck von Wichtigkeit, weil sonst, in Folge von Capillarattraction und der im Gase herrschenden, durch die Exhaustoren und die Wallungen in der Retortenvorlage einer Gasfabrik bedingten Druckschwankungen, Flüssigkeit aus *c* nach *b* gesogen werden kann. Die Wirkung dieses Absorptionsgefässes ist eine sehr befriedigende und sie gestattet einen Durchgang von 20, 30, ja selbst 40 Liter Gas pro Stunde bei totaler Absorption des vorhandenen Ammoniaks.

Fig. 36.



Wiederholte Berührung des Gases mit der Absorptionsflüssigkeit gestatten ferner die Kugelapparate, wie solche, ebenfalls zur Ammoniakabsorption, von Fr. Mohr[1]) u. A. empfohlen worden sind. Dieselben werden durch eine 16 bis 18 mm weite communicirende Glasröhre (Fig. 36) gebildet, deren beide Schenkel unten zu etwa 40 mm weiten Kugeln aufgeblasen und durch ein engeres Rohrstück verbunden sind, welches in der Mitte ebenfalls eine ca. 30 mm weite Kugel trägt. Die Füllung reicht bis in die Mitte der beiden erstgenannten Kugeln und auf das Ausgangsende ist ein kleineres Rohr aufgesetzt, welches mit

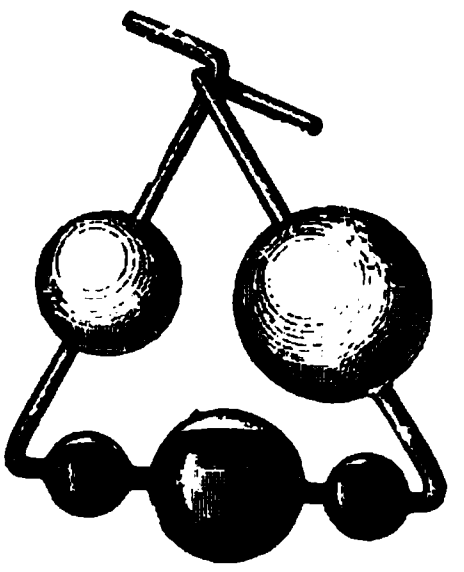
[1]) Fr. Mohr, Lehrb. d. Titrirmethode, IV. Aufl., 105.

Glassplittern gefüllt ist, die man ebenfalls mit der Absorptionsflüssigkeit befeuchtet. In einem derartigen Apparate vermag die Flüssigkeit weder überzusteigen, noch zurückzutreten; ausserdem gestattet derselbe ein bequemes Füllen und Entleeren.

Aehnliche Apparate verwendet man auch in den Fällen, wo es gilt, die Menge des absorbirten Gases aus der Gewichtszunahme der absorbirenden Flüssigkeit zu ermitteln. Es sind dies die bekannten Kaliapparate, wie sie bei der Elementaranalyse Anwendung finden und deren zweckmässigste Gestaltung die nachstehende Abbildung veranschaulicht, die gleichzeitig angiebt, wie weit die Füllung derselben zu reichen hat.

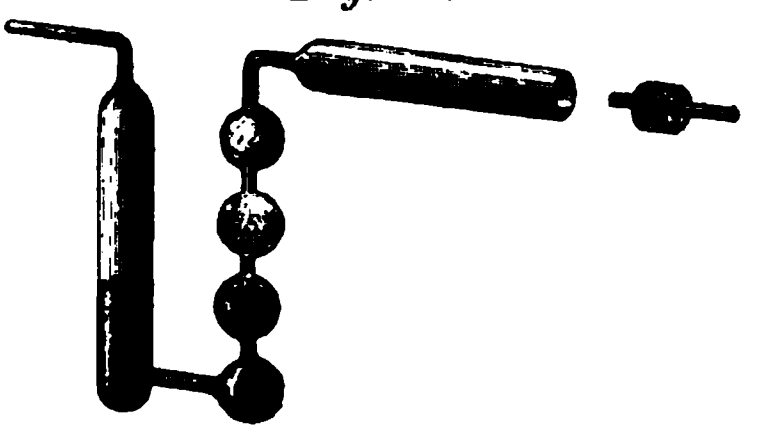
Fig. 37 ist der Liebig'sche Kaliapparat, dessen Füllung man bewerkstelligt, indem man das an der grösseren Kugel befindliche Rohrende in die in einem Porzellantiegel befindliche Absorptionsflüssigkeit eintaucht und dann — zweckmässig unter Einschaltung eines mit angeblasener Kugel versehenen Saugrohrs — am anderen Rohrende mit dem Munde saugt. Die beiden Röhrenenden werden hierauf mit zusammengedrehtem Filtrirpapier gereinigt, worauf der Apparat, der äusserlich vollkommen sauber und trocken sein muss, auf die Wage gebracht werden kann. Das Zuleiten des Gases findet durch die grössere Kugel statt, durch welche auch ein etwaiges Zurücksteigen der Flüssigkeit bei zu rapider Absorption verhindert wird.

Fig. 37.



Eine andere von Mitscherlich herrührende Gestaltung des Kaliapparates zeigt Fig. 38. Dieselbe gestattet namentlich ein bequemes Reinigen des Glasgefässes und rasches, vollkommenes Abfliessen des Spülwassers. Ausserdem trägt dieser Apparat eine kleine Absorptionsröhre, welche mit einer hygroscopischen Substanz gefüllt wird und das Fortreissen von Flüssigkeit durch den Gasstrom verhindert.

Fig. 38.



Der Geissler'sche Kaliapparat endlich (Fig. 39) wirkt sehr sicher absorbirend, da das durchtretende Gas dreimal hintereinander mit frischer Absorptionsflüssigkeit in Berührung kommt,

und hat ausserdem die Annehmlichkeit, auf dem Arbeitstische oder der Wage frei und ohne Unterstützung zu stehen. Derselbe wird ebenfalls mit einem kleinen, angeschliffenen und abnehmbaren Absorptionsrohre versehen. Das Entleeren und Reinigen dieses Apparates ist indessen nicht so bequem zu bewerkstelligen, wie dasjenige der erstgenannten.

Fig. 39.

Handelt es sich darum, ein von einer Absorptionsflüssigkeit aufgenommenes Gas durch Titriren zu bestimmen, so bewerkstelligt man die Absorption in einem der beistehend abgebildeten Gefässe (Fig. 40), wie solche von J. Volhard construirt, beziehentlich von H. Fresenius abgeändert worden sind.[1]) Man kann dieselben nach beendeter Operation direct unter die Bürette bringen, ohne ein vorheriges Umfüllen der Flüssigkeit nöthig zu haben.

Fig. 40.

Bei schwierig und langsam absorbirbaren Gasarten, oder in Fällen, wo es verhältnissmässig grosse Gasvolumina zu absorbiren gilt, können sich die vorstehend beschriebenen Absorptionsgefässe als unzulänglich erweisen und man ist dann genöthigt, dem Gase ein vermehrtes Flüssigkeitsquantum und eine grössere Absorptionsfläche darzubieten. Dies lässt sich erreichen durch Anwendung von Standgefässen, die in ihrer Construction an die im Grossen verwendeten Absorptionsthürme erinnern. Eine derartige Vorrichtung ist früher bereits beschrieben worden[2]) und in gewissem Sinne gehört hierher auch das Absorptionsgefäss, wie es beim Orsat'schen Apparate (s. d.) Verwendung findet. Höchst zweckmässig ist ferner der Apparat,

---

[1]) J. Volhard, H. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem., 14, 332.

[2]) Anleit. z. chem. Unters. d. Industriegase, 1. Abtheil., Qualit. Analyse, 25.

dessen sich Tieftrunk [1]) in derartigen Fällen bedient und der, mit einer kleinen Abänderung, in Fig. 41 wiedergegeben ist. Das Standgefäss *A* ist von der Einschnürung ab bis zum Halse mit Glassplittern oder Bimssteinstücken gefüllt. In seinen Hals ist mittelst Kautschukpfropfens ein T-Rohr eingesetzt, in welches man, wiederum mittelst Kautschukverbindung, die Spitze des Behälters *a* einführt, welcher die Absorptionsflüssigkeit aufzunehmen bestimmt ist. Den Abfluss dieser regelt man durch den Hahn *h* derart, dass Tropfen um Tropfen in langsamerer oder schnellerer Aufeinanderfolge auf die Füllung des Cylinders niederfällt, diese stetig frisch benetzend. Das Gas wird durch *b* zugeleitet und tritt durch den Seitenansatz *c* des T-Rohres wieder aus, hat also die absorbirende, stets frisch berieselte Füllung in ihrer ganzen Höhe zu passiren. Bringt man endlich am Fusse des Cylinders noch eine dritte Tubulatur an und setzt in diese ein geeignet gebogenes Abflussrohr *d* ein, welches einen, den Austritt des Gases verhindernden Wasserverschluss bildet, so ist man im Zufluss der Absorptionsflüssigkeit nicht beschränkt und kann diesen sogar bis zur Entstehung eines regelmässigen Regens steigern, wodurch es möglich wird, sehr bedeutende Gasmengen zur Absorption zu bringen.

Fig. 41.

Für verhältnissmässig kleine Volumina minder leicht absorbirbarer Gase sind Absorptionsthürme weniger geeignet, als Absorptionsröhren, welche das Gas ziemlich langsam durchpassiren lassen und es in vielfache Berührung mit der Flüssigkeit bringen. Derartiger Röhren bedient sich z. B. v. Pettenkofer bei Untersuchung der Respirationsluft. [2]) Ein solches Rohr

---

[1]) Tieftrunk, Briefl. Mitth.

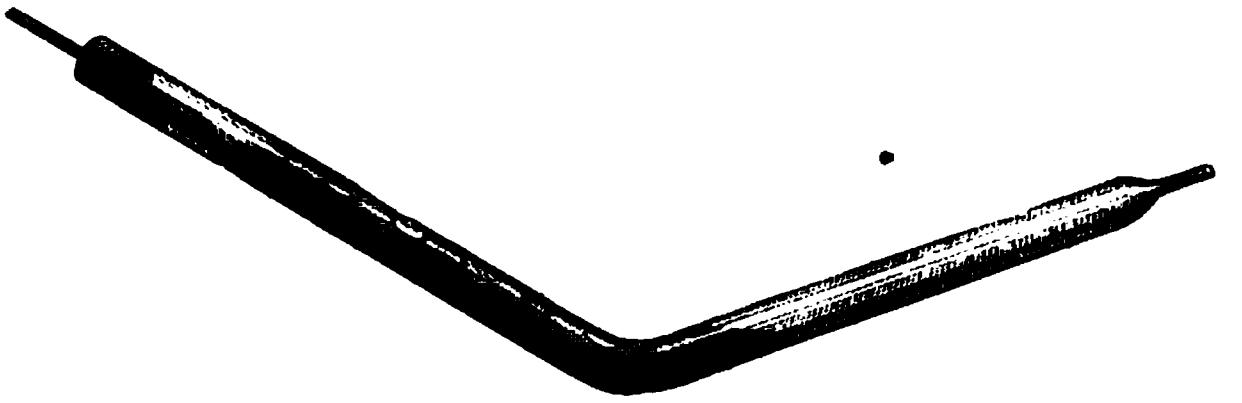
[2]) Muspratt's Handb. d. techn. Chem., 3. Aufl., bearb. v. B. Kerl u. F. Stohmann, III, 2082.

(Fig. 42) hat 150 cm Länge und 20 mm Weite und ist an einem Ende im stumpfen Winkel gebogen, sodass ein 10 bis 12 cm langer Schenkel entsteht, während das andere Ende zu einer Kugel

Fig. 42.

von nahezu doppeltem Durchmesser aufgeblasen ist, an welche sich ein kurzes Ansatzrohr schliesst, welches die erforderliche Schlauchverbindung trägt. Der kürzere Schenkel ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen ein bis in die Biegung reichendes Gaszuleitungsrohr geschoben ist. Das Absorptionsrohr wird durch ein Stativ getragen und in etwas geneigter, aber fast horizontaler Lage, den kurzen Schenkel aufwärts gerichtet, erhalten. Beim Zuleiten des Gases gleitet dieses in einer zusammenhängenden Schnur von Blasen langsam an der oberen Wandung des Rohres hin und findet so hinlänglich Zeit und Gelegenheit, seine absorbirbaren Bestandtheile an die Flüssigkeit abzugeben. Aehnlich, aber nicht mit besonderem, in die Flüssigkeit eintauchendem Gaszuleitungsrohr und nicht mit Kugelerweiterung versehen, ist die von Fr. Mohr [1]) verwendete Röhre, deren Gestaltung aus Fig. 43 ersichtlich wird.

Fig. 43.



Reicht eine Absorptionsröhre nicht aus, so kann man deren zwei oder mehr zusammenkuppeln. Eine zweckmässige Combination dieser Art ist von Adolph Richter angegeben und bei der Bestimmung des Ammoniaks im Leuchtgase verwendet wor-

---

[1]) Fr. Mohr, Lehrb. d. Titrirmethode, IV. Aufl., 119 (vgl. auch ebendas. S. 641).

den. [1]) Zwei Röhren (Fig. 44) von 15 mm lichter Weite werden an beiden Seiten in derselben Richtung umgebogen, so dass das Mittelstück etwa 26 cm lang ist. Die Biegung erfolgt nicht rechtwinkelig zum Hauptrohre, sondern so, dass wenn die Enden senkrecht stehen, jenes eine schwache Neigung zum Horizont hat und das eine Ende etwa 4 cm höher als das andere zu liegen kommt. Die beiden höher gelegenen Rohrenden sind in der Mitte der Ausgangsschenkel zur Kugel aufgeblasen und ruhen auf Korkunterlagen, welche man auf ein Bret aufleimt. Die aufgebogenen Schenkel sind 10 cm lang und gleiche Länge besitzen die anderen beiden, jedoch nicht mit Kugel versehenen Rohrenden. Die beiden Röhren werden, sich kreuzend, so aufgestellt und verbunden, wie die Abbildung es zeigt; das Gas tritt bei *a* ein, passirt beide Flüssigkeitssäulen und entweicht hierauf durch *b*.

Fig. 44.

c) Apparate zum Messen von Gasen.

Die Apparate, deren man sich zur Bestimmung eines der Untersuchung zu unterwerfenden Gasvolumens bedient, oder mit deren Hilfe man ein bei der Analyse verbliebenes nicht absorbirbares Gasquantum misst, haben, soweit sie gleichzeitig als Aspiratoren oder als Sammelgefässe zu dienen bestimmt waren, früher schon besprochen werden müssen. Dies war der Fall bei Stöckmann's Saug- und Messflasche (S. 16), Scheurer-Kestner's Quecksilberflasche (S. 33), Blochmann's Gasometer zum Messen bei constantem Druck (S. 36), den Aspiratoren von bestimmtem Inhalt (S. 38 u. 40) u. A. m., auf welche an dieser Stelle noch einmal verwiesen sein möge.

Ein Messgefäss ähnlicher Art, namentlich zum Messen grösserer Gasvolumina geeignet, hat G. Brügelmann [2]) angegeben.

[1]) Adolph Richter, Dingl. pol. J., 186, 401; Ztschr. f. analyt. Chem., 7, 363.

[2]) G. Brügelmann, Ztschr. f. analyt. Chem., 15, 176.

Dasselbe besteht in einem Glasballon von ohngefähr 10 Liter Inhalt, welcher mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen wird, durch dessen Oeffnungen zwei nicht zu enge, aussen spitzwinkelig umgebogene Glasröhren eingesetzt sind, von denen die eine 1 bis 2 cm in den Ballon hineinreicht, während die andere dicht am Stopfen endet. Erstgenannte Röhre kann durch einen Kautschukschlauch mit einem Wasserbehälter in Verbindung gesetzt werden. Der Hals des Ballons hat eine Länge von etwa 20 cm und einen Durchmesser von 5 cm. Von seinem Anfang an bis zur Ballonmündung versieht man ihn mit einer Scala, indem man aus einer Bürette von 10 zu 10 cc, wenn nöthig auch in kleineren Abtheilungen, Wasser zufliessen lässt und den jedesmaligen Flüssigkeitsstand durch einen Feilstrich markirt. Der Fassungsraum des eigentlichen Ballons bis zum Beginn der Graduirung muss vorher durch Ausmessen oder Auswägen genau bestimmt werden.

Die Aufsammlung des Gases erfolgt über Wasser und deshalb ist die Vorrichtung nur in solchen Fällen anwendbar, wo es unlösliche Gase zu messen gilt, wie z. B. Leuchtgas, für welches sie speciell bestimmt ist. Um zunächst die Füllung mit Wasser vorzunehmen, versieht man den Zuflussschlauch des Ballons mit einem Schraubenquetschhahn und verbindet das Ende der zweiten Röhre, durch welche die Luft zu entweichen hat, mit einem 50 bis 60 cm langen Glasrohr, welches ebenfalls durch einen Quetschhahn abschliessbar ist. Sobald das zuströmende Wasser alle Luft aus dem Ballon verdrängt hat und aus vorgedachtem Glasrohr auszufliessen beginnt, hält man dessen Mündung etwas höher, als die Eintrittsöffnung des Zuflussrohres, stellt dann den Wasserhahn ab und verschliesst erst das Glasrohr, dann den Kautschukschlauch nahe dem dem Pfropfen abgekehrten Ende.

Der Ballon wird jetzt in einem passenden Gestell, mit dem Halse nach unten, aufgehängt oder auch, da er in Folge der bedeutenden in ihm enthaltenen Wassermenge sehr schwer ist, vorläufig auf einem Tisch niedergelegt. Das an demselben befindliche Glasrohr verbindet man dann mit dem Sammelbehälter des Gases oder mit der Gasleitung, welcher die Probe entnommen werden soll, lässt aber vorher das Gas kurze Zeit frei ausströmen, um die Verbindungsröhren damit zu füllen. Wenn man nun den am Kautschukschlauch befindlichen Quetschhahn öffnet, so beginnt das Wasser aus dem Ballon auszufliessen, während

das Gas von der anderen Seite in denselben eintritt. Sobald die Füllung bis etwa zur Mitte des Halses vorgeschritten ist, stellt man zuerst den Wasserabfluss und dann den Gaszutritt ab, wobei man die Quetschhähne an derselben Stelle belassen muss, die sie anfänglich inne hatten. Ferner empfiehlt es sich, den Ballon während des Füllens unter das Niveau der Gasaustrittsstelle zu bringen, weil sonst leicht Wasser in die Rohrleitungen treten kann.

Will man das Volumen des auf solche Art aufgesammelten Gases messen, so senkt man den Hals des Ballons derart in ein geräumiges mit Wasser gefülltes Becherglas, dass der Kautschukschlauch mit unter das Wasser taucht, die Mündung der an das zweite Schenkelrohr angesteckten Glasröhre aber ausserhalb des Becherglases bleibt. Man entfernt dann, den Kautschukschlauch stetig unter Wasser belassend, den daran befindlichen Quetschhahn, bringt das im Ballonhalse stehende Wasser mit dem im Becherglase befindlichen in gleiches Niveau, liest, sobald dieses nach Verlauf einiger Zeit constant bleibt, die Temperatur- und Druckverhältnisse über den beiden Flüssigkeitssäulen sich also ausgeglichen haben, das im Ballon befindliche Volumen ab und beobachtet den Barometer- und Thermometerstand. Den Schlauch im Becherglase schliesst man endlich wiederum an derselben Stelle und wieder unter dem Wasserspiegel durch den zugehörigen Schraubenquetschhahn.

Diese Art der Gasmessung soll nach G. Brügelmann mit grosser Genauigkeit erfolgen. Die Reduction der Gasvolumina auf gleichen Druck und gleiche Temperatur unter Beobachtung der Tension des Wasserdampfes wird am einfachsten auf die angenommenen Normalverhältnisse, 0 ° C. und 760 mm Barometerhöhe ausgeführt.

Zum Messen verhältnissmässig kleiner Gasvolumina können graduirte Röhren dienen, welche die Gestalt der gewöhnlichen Eudiometer besitzen, also an einem Ende zugeblasen oder statt dessen auch durch einen einfachen, oder einen Dreiwege-Hahn, mit verlängertem, durch Kautschukschlauch und Klemme verschliessbarem Schlüssel geschlossen sind. [1])

Ein Calibriren dieser Röhren in der von Bunsen [2]) ange-

---

[1]) Bezugsquelle: Franz Hugershoff, Leipzig, Schillerstrasse 3. Für Richtigkeit der Theilung garantirt der Verfertiger.

[2]) R. Bunsen, Gasometr. Methoden, 2. Aufl., S. 31.

gebenen Weise ist für den Genauigkeitsgrad, welchen man von technischen Gasuntersuchungen fordert und zur Zeit fordern darf, kaum nöthig; man begnügt sich, Röhren von möglichst gleichbleibender Weite auszuwählen, deren Inhalt man in nicht zu grossen Abständen durch Ausmessen oder Auswägen mit Wasser oder Quecksilber bestimmt und die man dann in Cubikcentimeter und deren Decimalen theilt, wobei der Nullpunkt in die Wölbung des Rohres oder an dessen Hahnschlüssel zu liegen kommt.

Im Allgemeinen werden derartige Röhren wenig gebraucht. Man bedient sich ihrer namentlich zum Aufsammeln und Messen nicht absorbirbarer Gasreste. Bestehen diese aus nicht brennbaren Gasen, die nach erfolgter Messung beseitigt werden, z. B., wie dies häufig vorkommt, aus Stickstoff, so bewerkstelligt man die Aufsammlung in einer oben zugeblasenen nicht mit Hahn versehenen Messröhre; beabsichtigt man dagegen, mit dem Gase noch eine weitere Operation vorzunehmen, es z. B. der Verbrennung zu unterwerfen, so ist es bequemer, eine in einen Hahn endende Röhre zu benutzen, durch den man das Gas entleeren, es nach einem anderen Apparat umfüllen kann. Besonders zweckmässig erweist sich in solchen Fällen die Anbringung eines Dreiwegehahns mit verlängertem Schlüssel, welcher in ein mit Quetschhahn versehenes Kautschukrohr ausmündet. [1]) Ein solcher Hahn gestattet, die Rohrleitung, durch welche das Gas abgeführt werden soll, vorher und zwar bis zum Hahnschlüssel der Messröhre, mit Wasser zu füllen und dadurch die vollkommene Absperrung von Luft herbeizuführen. In anderen Fällen ist Luftzutritt unschädlich, ja bei Verbrennungsanalysen kommt es vor, dass man sich der Luft oder des reinen Sauerstoffgases als Spülflüssigkeit für das in irgend einem Aufbewahrungsgefäss verbliebene Gas bedient.

R. Fresenius [2]) hat eine höchst zweckmässige Einrichtung zum Absperren eines bestimmten Gasvolumens angegeben, welche insbesondere zum Abmessen eines der Verbrennung zu unterwerfenden Gases zu dienen bestimmt ist. Bei Anwendung derselben hat das Gas weder den Druck einer Flüssigkeitssäule zu überwinden, noch kommt es in Berührung mit Wasser, welche

---

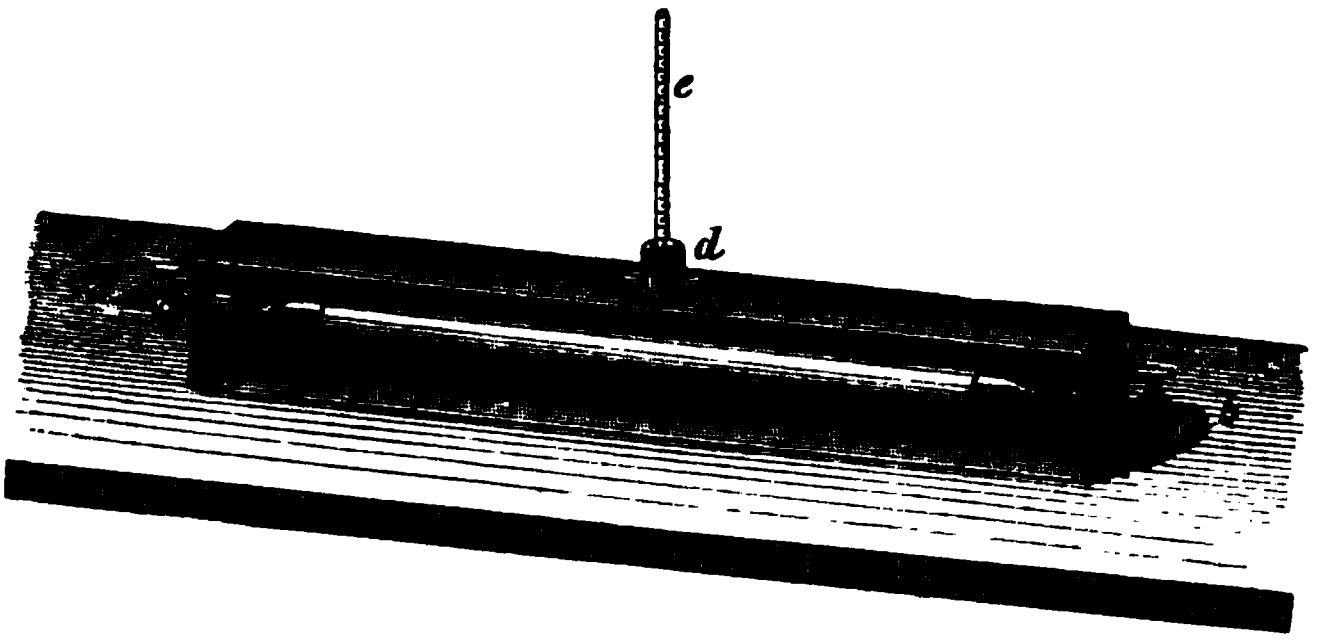
[1]) Anleit. z. chem. Untersuch. d. Industriegase, 1. Abth., qualit. Analyse, 23.

[2]) R. Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chemie, 3, 343.

bekanntlich unter Umständen eine Veränderung seiner Zusammensetzung herbeizuführen vermag.

Als Messgefäss dient das Glasrohr *a b* (Fig. 45). Dasselbe kann von beliebigen Dimensionen genommen werden, so dass es 100, 200 oder mehr Cubikcentimeter Gas fasst. Sein Inhalt,

Fig. 45.



der nicht eine runde Zahl von Cubikcentimetern zu betragen braucht (das von Fresenius verwendete Rohr fasste 72,5 cc), wird am leichtesten und genauesten ermittelt, indem man es erst leer wägt, dann durch Ansaugen mit Wasser von bekannter Temperatur füllt, die Hähne schliesst, die Röhrenenden von Wasser befreit und nun das Rohr wieder wägt. An beiden Enden ist das Rohr mit Messingfassungen versehen, welche in dünne Röhren auslaufen, an letztere sind Röhrenstücke angeschraubt, welche durch die Hähne *a* und *b* luftdicht abgeschlossen werden. Vor dem Anschrauben der Hähne wird die Röhre in den viereckigen Kasten *c* mittelst dichtschliessender Stopfen wasserdicht eingesetzt. Der Kasten *c* ist von Zinkblech und hat, für eine Maassröhre von 100 cc Inhalt, 7 bis 8 cm Höhe und Tiefe und 60 cm Länge. Er wird durch den Tubus *d* mit Wasser gefüllt und das Thermometer *e* mittelst eines durchbohrten Stopfens eingesetzt. Statt einer Röhre mit Fassungen und Hähnen aus Messing kann man sich auch einer solchen mit angeschmolzenen Glashähnen bedienen, welche in diesem Falle mit Hilfe eines Kittes in die Tubulaturen des Blechkastens dicht eingesetzt werden muss.

Um die Maassröhre mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen, welches selbstredend in grösserer Menge zu Gebote stehen muss, leitet man das Gas auf passende Art, sei es mit Hilfe der ihm gegebenen Spannung, sei es durch geeignete Aspiration, an-

dauernd durch die Maassröhre, deren Hähne *a* und *b* geöffnet sind. Ist zu fürchten, dass das Gas suspendirte Körpertheilchen mit sich führt, so lässt man es zur Abscheidung derselben zunächst eine mit Baumwolle locker gefüllte Röhre passiren. Wäre das Gas heiss und mit Wasserdämpfen gesättigt, so müsste dasselbe zur Verdichtung des Wasserdampfes zunächst durch einen Kühlapparat geleitet werden, dessen Wasser dieselbe Temperatur hat, wie das im Kasten *c* befindliche. Man nehme an, der Gasstrom dringe durch *a* ein, so verbindet man *b* mit einer langen Glasröhre, welche vorn rechtwinkelig abwärts gebogen ist. Sobald man überzeugt sein kann, dass das Rohr *a b* vollständig mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist, taucht man den abwärts gehenden Schenkel der mit dem Ende *b* verbundenen langen Glasröhre in etwas Quecksilber und schliesst dann den Hahn *a*, durch welchen das Gas eingetreten ist. Nach einer halben Stunde kann man sicher sein, dass die Gasmenge in *a b* die Temperatur des Wassers in *c* angenommen hat. Man liest daher den Stand des Thermometers ab, bringt durch Heben oder Senken des das absperrende Quecksilber enthaltenden engen Cylinders das Quecksilberniveau in der Röhre mit dem äusseren auf gleiche Höhe, schliesst dann auch den Hahn *b* und liest den Barometerstand ab. Will man später das auf diese Weise abgesperrte, genau gemessene Gasvolumen der Verbrennungsanalyse (s. d.) unterwerfen, so erfolgt seine Verdrängung durch einen Strom reiner Luft.

Diese einfache und vortreffliche Vorrichtung lässt sich allerorten aufstellen; man kann die Füllung der Maassröhre eben sowohl erst im Laboratorium vornehmen, als auch in jedem Fabriklocal, in der Nähe eines Ofens, eines Schornsteins, ein genau bestimmtes Gasvolumen zur Absperrung bringen und es dann zur Untersuchungsstätte transportiren. Während des Transports entleert man den Blechkasten von seinem Inhalte und füllt ihn später im Laboratorium wieder mit Wasser von gleicher Temperatur. Damit die Hähne nicht beschädigt, oder aus ihrer Stellung gebracht werden können, stülpt man über dieselben hinlänglich weite Messingkappen, die mit Gewinde versehen sind und sich auf entsprechend grosse, am Blechkasten festgelöthete Messingkränze aufschrauben lassen. Wenn nöthig, kann man dem unbefugten Abnehmen dieser Kappen durch Anbringung kleiner Schlösser hindernd entgegentreten.

Handelt es sich um die Messung verhältnissmässig kleiner,

bis 50 cc betragender Gasvolumina, so kann man dieselbe bis auf mindestens $^1/_{10}$ cc genau mit Hilfe eines der bekannten Apparate ausführen, deren man sich in der sog. gasvolumetrischen Analyse bedient. Diese Methode der Analyse wurde ursprünglich von W. Knop ins Leben gerufen, der sich um ihre Ausbildung und namentlich ihre Verwendung bei agriculturchemischen Studien grosse Verdienste erworben hat. Derselbe construirte zuerst einen Apparat, welcher gestattete, den Stickstoffgehalt einer Ammoniumverbindung durch Zusatz von bromirtem unterchlorigsaurem Natrium gasförmig frei zu machen, sein Volumen zu messen und daraus das Gewicht des ursprünglich vorhanden gewesenen Ammoniumsalzes zu berechnen. Weil dieser Apparat also zur Stickstoffmessung bestimmt war, nannte ihn Knop Azotometer. [1]) Er hat diese Bezeichnung beibehalten, obwohl seine Verwendungsweise, wie auch seine Construction sich im Laufe der Zeit sehr mannichfaltig gestaltet hat und er durchaus nicht mehr allein zur Messung von Stickstoff, sondern auch zu derjenigen anderer Gase dient, welche sich bei der Vollziehung chemischer Reactionen nach ganz bestimmtem Verhältniss entwickeln. [2])

Das Knop'sche Azotometer in seiner neuesten Gestaltung [3]) ist in Fig. 46 abgebildet. Zwei Büretten, eine 50 cc fassende, in $^1/_{10}$ cc getheilte, *a*, und eine eben so grosse, jedoch nicht graduirte, *b*, werden von einer federnden Klammer gehalten und sind an ihren unteren Ausflussspitzen durch ein Stück Kautschukschlauch verbunden, oben dagegen durch einfach durchbohrte Stopfen geschlossen, welche kurze, beiderseitig offene Glasröhren tragen. Dieselben stehen in einem Glascylinder *A* von 15 cm Weite, der 2 bis 3 cm über dem Boden eine Tubulatur von 2 cm Durchmesser hat. Der Cylinder wird mit Wasser gefüllt, wodurch wesentliche Temperaturschwankungen, die verändernd auf das Volumen des im Rohr *a* zu messenden Gases wirken würden, vermieden werden; durch seine Tubulatur führt die Röhre eines Glashahns, wird darin durch einen Kautschuk-

---

[1]) W. Knop, Chem. Centralbl., 1860, 244; 1861, 591.

[2]) Ueber Apparate zur Azotometrie u. gasvolumetrischen Analyse überhaupt, vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie: Franz Schulze, 2, 306; Ernst Dietrich, 3, 162; 4, 141; 5, 36; Gustav Rumpf, 6. 298; Hugo Schiff, 7, 430; W. J. Russel, 7, 459; Paul Wagner, 13, 383; W. Knop, 14, 247; Paul Wagner, 15, 250.

[3]) Bezugsquelle: Franz Hugershoff, Leipzig. Preis 45 Mark.

stopfen festgehalten und ist im Inneren des Cylinders mittelst eines Stückes Kautschukrohr mit einem kurzen Rohrstutzen verbunden, der vom unteren Theile der Röhre *b* abzweigt. Der obere Rand des Cylinders ist von einem Messingkranz umfasst, welcher zunächst die beiden Klammern trägt, durch die die U-förmig verbundenen Röhren *a* und *b* vertical festgehalten werden. Längs dieses Klammerstativs ist ein Messingstab verschiebbar, welcher an seinem unteren Ende eine halb weiss, halb schwarz lackirte Tafel *s* trägt, deren scharfe Abgrenzung zwischen Schwarz und Weiss mit dem Auge und dem mit dem Flüssigkeitsmeniscus zusammenfallenden Theilstrich in eine Ebene zu bringen ist, wodurch die Ablesung bedeutend verschärft wird. Ein anderer ebenfalls verschiebbarer Metallstab trägt das Zersetzungsgefäss *Z*. Dasselbe besteht in einem Pulverglas mit dicht eingeriebenem, in der Mitte durchbohrtem Glasstöpsel, in dessen Durchbohrung ein kurzer, mit Hahn versehener Glasstutzen eingeschliffen ist, welcher an seinem anderen Ende durch Kautschukschlauch mit dem Ausgangsrohr der Messröhre *a* in Verbindung steht.

Fig. 46.

Beim Gebrauche füllt man das U-Rohr *a b* des Apparates bis über den Nullpunkt mit Wasser, schiebt das Zersetzungsgefäss bis zum höchsten Punkt, also über den Wasserspiegel, empor und bringt die beiden Flüssigkeiten, die unter Gasentwicklung auf einander wirken sollen, derart ein, dass die eine direct ins Zersetzungsgefäss, die andere in einen kleinen in dasselbe einzustellenden Glascylinder kommt, setzt sodann den Glasstöpsel sammt Hahnrohr auf, stellt die in *a* befindliche Wassersäule genau auf den Nullpunkt ein und lässt sodann durch Neigung des Zersetzungsgefässes beide Flüssigkeiten in einander fliessen. Das sich sofort entwickelnde Gas tritt nach *a* über und verdrängt das darin befindliche Wasser, welches man nun, in dem Maasse, als die Verdrängung stattfindet, durch den Hahn *c* ab-

fliessen lässt, jedoch so, dass die Wassersäule in *b* stets ein wenig höher steht, als die in *a* befindliche. Nach vollkommener Mischung der im Zersetzungsgefässe befindlichen Flüssigkeiten und beendeter Reaction senkt man jenes unter das im Cylinder *A* befindliche Wasser ein, so dass letzteres sowohl das Zersetzungsgefäss, wie den verbindenden Kautschukschlauch bedeckt und wartet, bis ein vollkommener Temperaturausgleich stattgefunden hat. Sodann stellt man den Flüssigkeitsspiegel in den communicirenden Röhren durch weiteres Ablassen von Wasser aus *c* gleich hoch und liest unter Zuhilfenahme der Contrastscheibe *s* ab.

Das Arbeiten mit diesem Apparate ist eben so bequem, wie genau und die Einrichtung des Messingkranzes gestattet ein leichtes Auseinandernehmen aller seiner Theile.

Wie das Knop'sche Azometer überhaupt, ist auch das zugehörige Zersetzungsgefäss mehrfach abgeändert worden. Einer dieser Abänderungen möge hier noch gedacht werden, da sie zweckmässig zu sein scheint und sowohl eine Regulirung der Gasentwicklung, als rasche Temperaturausgleichung gestattet. Es rührt dieselbe von F. Soxhlet[1]) her und ist in Fig. 47 abgebildet. Die beiden ungleich weiten Schenkel eines U-förmigen Rohres dienen zur Aufnahme der beiden Flüssigkeiten, welche auf einander wirken sollen. Man verhindert zunächst das Zusammenfliessen beider, indem man in das untere, nur 5 mm weite, gekrümmte Verbindungsstück Quecksilber giesst und dann erst die betreffenden Flüssigkeiten gesondert in die zu ihrer Aufnahme bestimmten Rohrschenkel eingiesst. Der engere Schenkel des U-Rohres fasst ca. 30 cc, der weitere 80 bis 100 cc Flüssigkeit und zwar dient ersterer zur Aufnahme des Untersuchungsobjectes, letzterer zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit. Beide Schenkel verengen sich nach oben hin zu 1 cm weiten, 4 cm langen Röhren, die flach abgeschliffen sind; durch diese erfolgt die Füllung beider Schenkel mittelst Pipetten. Zum U-Rohre passt ein Gabelrohr, dessen Schenkel genau so weit von einander abstehen, wie die Ansatzröhren des ersteren; sie sind aus demselben Glasrohr gefertigt, so dass sie auch ganz gleiche Weite

Fig. 47.

[1]) F. Soxhlet, Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen, 19, 227; Ztschr. f. analyt. Chem., 16, 82.

wie diese haben. Durch zwei Stücken Kautschukschlauch werden U- und Gabelrohr so mit einander verbunden, dass die Schenkel beider, knapp aneinander stossend, sich vereinigen, das offene Rohrstück des Gabelrohres wird dann mittelst Kautschukschlauchs mit der Messröhre des Azotometers verbunden.

Soll die Entwicklung vor sich gehen, so neigt man das bis dahin annähernd in verticaler Lage erhaltene U-Rohr nach der Seite des mit der Zersetzungsflüssigkeit gefüllten weiteren Schenkels; das Quecksilber fliesst nach dieser Seite und es öffnet sich das engere Verbindungsrohr der zu zersetzenden Salzlösung, welche man, je nach der Steigung, in grösseren oder geringeren Antheilen in den weiteren Schenkel übertreten lassen und so die Gasentwicklung einleiten kann. Ist dieselbe in der Hauptsache vorüber, so bewirkt man schliesslich die innige Mischung der Flüssigkeiten durch energisches, stossweises Auf- und Abwärtsbewegen des U-Rohres in verticaler Richtung. Die Temperaturausgleichung erfolgt bei diesem Zersetzungsgefässe ungemein rasch, vor der Zersetzung in der Regel schon in einer Minute. Sinkt der Apparat nicht von selbst in das Kühlwasser ein, so beschwert man ihn mittelst eines zusammengerollten Bleirohres.

Hinsichtlich des Knop'schen Zersetzungsgefässes möge vorschlagsweise bemerkt werden, dass dasselbe vielleicht eine noch zweckmässigere Gestaltung erhalten würde, wenn man es mit einem bis etwa zu seiner halben Höhe reichenden Scheider versähe, wie ihn die bekannten Brausepulver-Trinkbecher haben. Nach Abnehmen des Stöpsels könnte man dann in die eine, etwas grössere Abtheilung die Zersetzungs-, in die andere die zu zersetzende Flüssigkeit pipettiren, hierauf den Verschluss und die Communication mit der Messröhre herstellen und dann durch Neigen des Gefässes beide Flüssigkeiten allmählig und in beliebiger Vertheilung zusammenfliessen lassen.

Bei Verwendung des Azotometers für die Zwecke der technischen Gasanalyse würde es ferner in einzelnen Fällen nothwendig werden, das Zersetzungsgefäss zu erwärmen, da manche Flüssigkeiten sich erst in höherer Temperatur unter Gasentwicklung umsetzen. Die Soxhlet'sche Röhre würde sich auch in diesem Falle als geeignet erweisen, da man sie in ein Gefäss mit heissem Wasser einsenken kann; wirken dagegen die Flüssigkeiten überhaupt erst beim Erhitzen auf einander, kann man sie also in der Kälte mischen, ohne dass Gasentwicklung zu befürchten steht, so genügt auch schon die Anwendung eines einfachen

Glaskölbchens, dessen Inhalt man nach erfolgter Einfüllung der Erhitzung unterwirft und welches man nach beendeter Reaction in ein Gefäss mit kaltem Wasser stellt, bis der Temperaturausgleich sich vollzogen hat.

Bis jetzt hat die Anwendung des gasvolumetrischen Verfahrens bei der Untersuchung der Industriegase noch nicht die Würdigung erfahren, die sie aller Wahrscheinlichkeit nach verdient. Ausser zur Bestimmung des Ammoniaks, welches mit unterchlorigsauren und unterbromigsauren Alkalien eine ihm äquivalente Menge gasförmigen Stickstoffs liefert, würde man das Azotometer voraussichtlich verwenden können zur Bestimmung der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure, indem diese mit nascirendem Wasserstoff Ammoniak geben, dessen Menge sich entweder wiederum nach der Knop'schen Methode, oder nach Fr. Schulze durch Messung des eintretenden Wasserstoffdeficits ermitteln lassen würde. Fernerhin entwickeln salpetrige und Untersalpetersäure mit Harnstoff Kohlensäure und Stickstoffgas; unterchlorigsaures Alkali (durch Absorption von Chlor durch Kalilauge erhalten) giebt mit Salmiaklösung Stickstoff, beim Erwärmen mit einem Tropfen Kobaltlösung Sauerstoffgas; die Lösung des Kohlenoxyds in Kupferchlorür giebt das aufgenommene Gas beim Erwärmen wieder frei und entwickelt ferner bei Gegenwart von Palladiumchlorür unter Abscheidung von Palladium eine dem Kohlenoxyd äquivalente Menge Kohlensäure. Dies sind nur einige Beispiele, welche auf die voraussichtliche Verwendbarkeit des Azotometers in der technischen Gasanalyse hindeuten und ihre Zahl würde sich ohne Mühe um ein Beträchtliches vermehren lassen.

Das Messen grösserer bis unbegrenzt grosser Gasvolumina mit Hilfe der sog. Gasuhren, Gasmesser oder Gaszähler ist mit Einführung der Gasbeleuchtung zur allgemein befolgten Nothwendigkeit geworden, und da ein möglichst richtiger Gang dieser Apparate ebenso im Interesse der Producenten, wie in demjenigen der Consumenten von Leuchtgas liegt, so ist man stetig bestrebt gewesen, dieselben zu verbessern. Aber auch die Gasanalyse hat Theil an diesen Verbesserungen gehabt und ganz besonders waren es die Untersuchung des Leuchtgases, die Bestimmung der in minimaler Menge darin auftretenden Verunreinigungen und die Durchführung der unübertroffen dastehenden v. Pettenkofer'schen Untersuchungen über den Respirationsprocess, welche erhöhte Anforderungen an die

Functionirung der Gaszähler stellten, Anforderungen, welchen denn auch in recht befriedigender Weise genügt worden ist. Schon jetzt bilden infolge dessen die Gasuhren Apparate, die der Gasanalytiker unter Umständen höchst vortheilhaft zu verwenden vermag, namentlich in solchen Fällen, wo es beträchtliche Gasvolumina zu messen gilt, somit die kleinen Unregelmässigkeiten im Gange dieser Apparate sich gegenseitig aufheben. Je nachdem die Messung eines die Gasuhr passirenden Gases mit oder ohne Anwendung von Sperrflüssigkeit erfolgt, unterscheidet man nasse und trockene Gasuhren.

Die nassen oder hydraulischen Gasuhren wurden zuerst, und zwar bereits im Jahre 1815, von Clegg construirt, dessen System sich, wiewohl mit Abänderungen, bis zum heutigen Tage behauptet hat. Es bestehen dieselben aus einem cylindrischen, horizontal auf einem Fusse ruhendem Blechgehäuse, welches bis etwas über die Hälfte seiner Höhe mit der Sperrflüssigkeit gefüllt ist und in welchem sich eine um eine horizontale Achse drehbare Trommel bewegt, die durch Scheider in mehrere Kammern von völlig gleichem Inhalt getheilt ist. In der Regel wendet man vier solcher Kammern an; jede derselben hat eine in der Nähe der Achse liegende Oeffnung, durch welche das Gas eintritt und andererseits eine in der Peripherie der Trommel liegende Ausgangsöffnung, durch die es in das äussere Gehäuse gelangt, von wo aus es der Verbrauchsstelle zuströmt. Die Bewegung der Trommel wird durch das zutretende Gas bewirkt und auf ein Zeigerwerk übertragen, welches so construirt ist, dass es sowohl die ganzen Trommelumgänge, wie deren Bruchtheile registrirt. Da nun andererseits der Fassungsraum der Messtrommel bekannt ist, so wird es möglich, das Volumen des durchpassirten Gases unmittelbar vom Zeigerstande des Zählwerks abzulesen.

Der Umstand, dass das zu messende Gas es selbst ist, welches den Mechanismus des Gaszählers in Bewegung zu setzen hat, macht es selbstverständlich, dass das Gas unter einem gewissen Druck zuströmen muss. Ist ihm ein solcher nicht eigen, so hat man die Ausströmungsöffnung des Gaszählers mit einem hinlänglich kräftigen Aspirator in Verbindung zu setzen und durch diesen das Ansaugen des Gases zu bewirken. Bei gutconstruirten Gasuhren ist übrigens der Reibungswiderstand bei Bewegung der Trommel ein so geringer, dass man schon mit geringem Ueber-, beziehentlich Unterdruck auszukommen vermag.

Ein richtiges Zählen der Gasmesser kann nur eintreten wenn das Instrument vollkommen horizontal steht und für richtige Höhe und Unveränderlichkeit des Flüssigkeitsstandes im Innern der Trommel Sorge getragen worden ist. Die Höhe des Flüssigkeitsstandes ist ein für allemal gegeben, zumeist sogar von der Eichbehörde gesetzlich normirt; sinkt dieselbe, so vergrössert sich der Kammerraum und es passirt ein grösseres Gasvolumen durch den Gaszähler, als sein Zeigerwerk angiebt, steigt sie dagegen, so tritt der entgegengesetzte Fehler ein. Dieser Umstand ist von grösster Wichtigkeit, wenn es sich darum handelt, die Gaszähler bei gasometrischen Untersuchungen zu verwenden. Man kann als Füllmaterial weder Wasser, noch Alkohol, noch Holzgeist, noch flüchtige Kohlenwassertoffe verwenden, weil diese im durchpassirenden Gasstrome Verdunstung erleiden. Als am geeignetsten erweist sich als Sperrflüssigkeit Glycerin von 1,14 spec. Gewicht (18 ° B.), da dieses weder Neigung hat, Wasser abzugeben, noch aufzunehmen, überdiess bei — 10 ° noch nicht friert und dünnflüssig genug ist, um der Messtrommel unbehinderte Rotation zu gestatten. Es ist jedoch nothwendig, sich eines reinen, absolut säurefreien Glycerins zu bedienen, da sonst ein Angriff auf das Metall der Gasuhr zu befürchten steht. [1])

Gase, welche sich in irgend wie erheblicher Menge in Wasser und wässrigen Flüssigkeiten, also auch im Glycerin, lösen, müssen durch geeignete Absorptionsmittel aus dem Gasgemenge entfernt werden, bevor man dieses, behufs seiner Messung, in den Gaszähler eintreten lässt. Ihre Menge ermittelt man gesondert durch gewichtsanalytische oder titrimetrische Untersuchung des Absorptionsmittels und rechnet das gefundene Gewicht auf das Volumen um.

Die nassen Gaszähler, wie sie bei der Fabrikation und Consumtion des Leuchtgases ausgedehnte Anwendung finden, haben wechselnde Grösse. Die kleinsten derselben sind für 450 Liter, die grössten für 3000 ^{cbm} Maximaldurchgang pro Stunde eingerichtet. Von denselben sind für die Zwecke der technischen Gasuntersuchung höchstens die kleinsten anwendbar und besonders gilt diess von den sog. Experimentirgasuhren, wie

---

[1]) Ein neues Material zur Füllung der Gasuhren haben sich kürzlich F. Brunjes und H. Jacobson in Leopoldshall bei Stassfurt patentiren lassen (Chlormagnesium?).

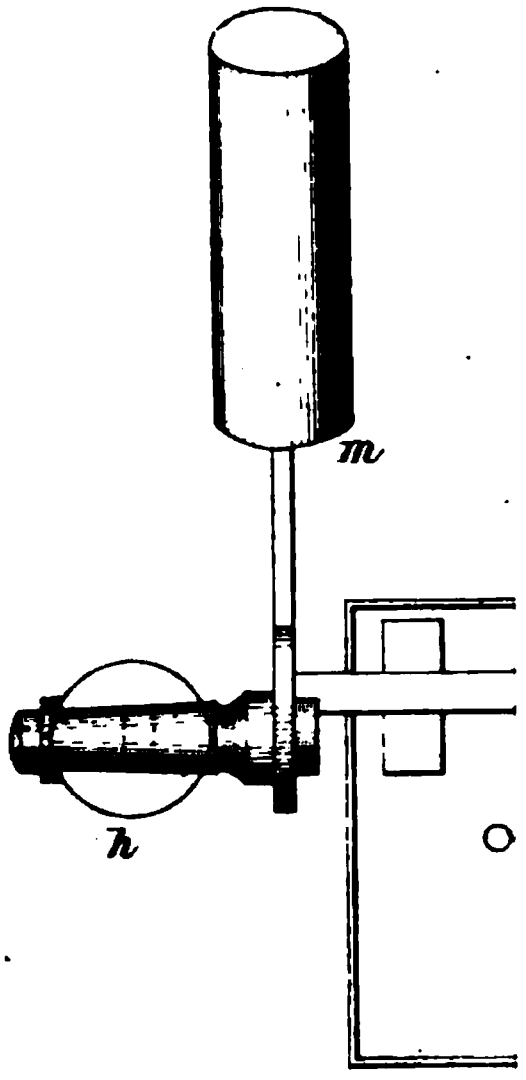
man solche in den Gasanstalten zur photometrischen Prüfung des Leuchtgases benutzt. Nach Tieftrunk [1]) bedient man sich bei den Berliner Gaswerken einer sog. fünfflammigen Gasuhr, welche pro Stunde im Maximo 500 Liter Gas durchlässt. Man kann indessen bei diesen Apparaten, deren Zählwerk zwei Zeiger besitzt, den Gaszufluss derart abmindern, dass pro Stunde nur 10 Liter Gas durchgehen und die Ablesung eine genaue ist. Die Uhren haben 36 cm Höhe und 33 cm Länge; die Genauigkeit beträgt $\pm$ 1 Proc., so dass also der Fehler nach der einen, wie nach der anderen Seite hin 1 Proc. erreichen kann, meist aber nicht grösser ist, als 0,1 Proc. Es sind dies im Ganzen sehr brauchbare Instrumente, deren Abweichung überdies durch ein Attest der Eichungsbehörde festgestellt werden kann. Man vermag ihre Genauigkeit noch zu erhöhen, indem man in der grösseren Trommel eine kleinere anbringt, die gerade umgekehrt functionirt, wodurch die Fehler, die durch einen ungleichen Flüssigkeitsstand einzutreten vermögen, aufgehoben werden. [2])

Unter allen Umständen müssen die Gasuhren, bevor man sie in Gebrauch nimmt, auf die Richtigkeit ihres Ganges geprüft werden. Soweit dieselben als Maass für das Gasconsum dienen, erfolgt die Prüfung durch die Eichbehörde. Diese nimmt hierbei als sog. Urvolumen den 50fachen Trommelinhalt der Gasuhr an und lässt eine demselben entsprechende Gasmenge durch den Apparat hindurchgehen. Es gilt dann als Regel, dass die Angabe bei gewöhnlichen Gasmessern auf $\pm$ $1^3/_4$ Proc., bei Experimentirgasmessern auf $\pm$ $^1/_2$ Proc., bei Controlgasmessern (Cubicirapparaten), wie sie zum Revidiren der grösseren Gasmesser dienen, auf $\pm$ $^8/_{10}$ Proc. genau ausfallen muss. Die eigentlichen Experimentirgasmesser unterliegen für gewöhnlich der Controle der Eichungsbehörde nicht, werden aber vom Fabrikanten nur dann abgegeben, wenn sie bei Durchgang von 200 Liter Gas unter $^1/_4$ Proc. Abweichung zeigen. Diese Genauigkeit kann indessen durch längeres Stehen oder neues Auffüllen, sowie bei verschieden raschem Gasdurchgang etwas beeinträchtigt werden. Es ist deshalb nöthig, die Prüfung einer für gasanalytische Zwecke bestimmten Gasuhr auf ihre Zuverlässigkeit jederzeit

---

[1]) Tieftrunk, Briefl. Mitth.

[2]) Bezugsquellen: J. Pintsch, Gasmesserfabrikant in Berlin, Andreasstrasse 72; Sigmar Elster, Werkstätte für Gasanlagen und Gasmesserfabrik, Berlin N.O., Neue Königstrasse 67.


m
h

selbst vorzunehmen, in der Weise, wie dies unten beschrieben werden soll.

Bei häufig wiederkehrenden Untersuchungen gleicher Art, welche die Bestimmung eines in untergeordneter Menge in einem Gase auftretenden Bestandtheils zum Zweck haben, wie z. B. bei der Ammoniakbestimmung im Leuchtgase, empfiehlt es sich, immer unter möglichst gleichen Verhältnissen zu arbeiten, am besten auch für jede Untersuchung dasselbe Gasvolumen zu verwenden. Man regelt in solchem Falle den Gasaustritt durch einen Hahn mit Mikrometerschraube; da aber ferner die anzuwendende Gasmenge gewöhnlich eine grosse und demgemäss auch die Zeitdauer der Untersuchung eine beträchtliche ist, so kann es nur höchst erwünscht sein, eine Gasuhr zu besitzen, welche, nachdem die erforderliche Gasmenge durchpassirt ist, den Gasstrom selbsthätig und ohne Gegenwart des Experimentators absperrt.

Ueber eine derartige Gasuhr mit selbstthätiger Absperrung hat Tieftrunk, bei Gelegenheit eines im Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses zu Berlin gehaltenen Vortrags, Mittheilung gemacht.[1]) Die von demselben, namentlich zur Bestimmung des Ammoniaks im gereinigten Leuchtgase verwendete Gasuhr bleibt in Thätigkeit, bis genau 100 Liter Gas durchgegangen sind, und sperrt sich dann ohne fremdes Zuthun von selbst ab. Die hierzu erforderliche, sinnreiche Einrichtung befindet sich am oberen Zählwerk der Gasuhr und ist in Fig. 48 in der Vorderansicht (*A*), dem Grundriss (*B*) und Aufriss (*C*) abgebildet. *D* stellt den zugehörigen mit Winkelhebel versehenen Gashahn dar. Eine Umdrehung des Zeigers der rechten Scheibe zeigt 100 Liter Gasdurchgang an. Auf der oberen Fläche des dazu gehörigen Rades *r* sitzt ein Stift, der im Stande ist, eine dicht daneben gleitende Zugstange *z* mitzunehmen, welche ihrerseits den mit einem Winkelhebel *m* versehenen Gaszuführungshahn *h* offen hält. Das durch die Absorptionsflüssigkeit passirte Gas tritt bei *a* ein und durch den Mikrometerhahn *b* aus, bewegt die Trommel und, durch die in eine Schraube endigende Achse *o* derselben, ein Rad *p* mit senkrechter Welle *q*, an der besagtes 100 Liter-Rad sitzt. Mit diesem dreht sich der Stift

---

[1]) Verh. d. Vereins z. Beförd. d. Gewerbfl., 1876, V. Beil., XXXIX; Dingl. pol. J., 282, 563. Die hier wiedergegebene Zeichnung hat der Verf. der besonderen Gefälligkeit des Herrn Dr. Tieftrunk zu danken.

und fasst nach 100 Liter Gasdurchgang an eine Nase *n* der Zugstange, schiebt letztere vor sich her und bewirkt so das Herabfallen des Hebelgewichts *m* und das Schliessen des Hahnes *h*. Um die Vorrichtung auf Null einzustellen, ist die betreffende senkrechte Welle unterbrochen; der untere Theil endet in ein Polster *w*, der obere mit dem 100 Liter-Rade in eine durch ein Bleigewicht *s* beschwerte, gefurchte Fläche *v*, die man durch einen seitlichen Hebel *x* leicht in und ausser Contact mit dem Polster *w* bringen kann. Ist der Apparat in Gang gesetzt, so kann er ruhig verlassen werden; er schliesst sich mit Sicherheit automatisch, sobald 100 Liter Gas durchgegangen sind.[1])

Die Experimentir-Gasuhren der Gasanstalten erweisen sich als brauchbar zum Messen beträchtlicher Gasvolumina, wie solche z. B. bei Bestimmung der relativ geringen Verunreinigungen des Leuchtgases angewendet werden müssen, für das Arbeiten mit kleineren Gasmengen ist ihre Genauigkeit indessen nicht ausreichend. Denn selbst dann, wenn auf die Anfertigung der Gasuhren die grösste Sorgfalt verwendet wird, gelingt es selten, die Angaben des Zählwerks in volle Uebereinstimmung mit dem wirklichen Inhalt der Zellen der Gasuhr zu bringen, und schon Differenzen in der Blechstärke vermögen nachweisbare Maassverschiedenheiten zu ergeben. Eine genaue Eichung der Gasuhren gewöhnlicher Construction ist ebenfalls nicht möglich, da bei denselben die Uebertragung auf den letzten Zeiger durch eine Spindel ohne Ende geschieht. Sind die Windungen der Spindel nicht völlig gleich geschnitten, was meist der Fall ist, so fallen die Angaben der Gasuhr verschieden aus; da man nämlich nie weiss, welcher Gang der Spindel eben benutzt wird, so ist man nicht im Stande, durch eine Eichung den wirklichen Werth der Drehung zu bestimmen. Aus diesen kleinen, practisch unvermeidlichen Verschiedenheiten erklärt es sich, warum zwei Gasuhren gleicher Construction und Grösse, mit völlig gleichgeschnittenen Rädern, etwas verschiedene Angaben machen können, wenn man dasselbe Gasvolumen durch dieselben hindurchgehen lässt.

Diese Unrichtigkeiten werden nun umgangen durch Anwendung von Gasuhren mit arbiträrer Theilung des Zifferblatts, wie solche auf Veranlassung v. Pettenkofer's durch

---

[1]) Bezugsquelle: Sigmar Elster, Werkstätte für Gasanlagen und Gasmesserfabrik, Berlin N.O., Neue Königstrasse 67. Preis ca. 150 Mark.

L. A. Riedinger in Augsburg in vortrefflicher Qualität gefertigt werden und in den physiologischen Instituten zu München, Wien, Leipzig, Wiesbaden und Turin Anwendung finden.[1])

Diese Gasuhren sind ganz geeignet für die Zwecke der technischen Gasanalyse; ebenfalls nach dem Clegg'schen System gebaut, machen dieselben schon bei directer Ablesung ziemlich richtige Maassangaben, die sich durch sorgfältige Eichung des Apparates zur vollkommensten Genauigkeit gestalten lassen. Dazu kommt, dass die Riedinger'schen Gasuhren nicht nur jedes beliebig grosse Gasquantum, sondern selbst kleinere Gasvolumina mit hinlänglicher Genauigkeit zu messen gestatten. Das Durchgangsmaximum beträgt 500 bis 600 Liter Gas pro Stunde.

Die Einrichtung dieser Apparate wird veranschaulicht durch die Abbildungen Fig. 49 (Vorder- und Seitenansicht), Fig. 50 (Hinter- und Seitenansicht), Fig. 51 (Durchschnitt), Fig. 52 (Längsdurchschnitt). Von den beiden Zeigern ist der kleinere, die Unterabtheilungen angebende, mit der Trommelachse fest verbunden, bewegt sich also mit dieser. Die Uebersetzung ist derart, dass dieser Zeiger 100 Touren machen muss, bevor der zweite, grössere, einen Umgang zurückgelegt hat. Der Trommelinhalt beträgt 2,5 Liter; dem gleichen Gasvolumen entspricht ein Umgang des kleinen oder $^1/_{100}$ Umgang des grossen Zeigers. Das Zifferblatt hat zwei Kreistheilungen. Der äussere Kreis ist in 100 Theile getheilt, die von 5 zu 5 numerirt sind; auf ihm giebt

1 Umgang des grossen Zeigers 250 Liter,
$^1/_{100}$ „ „ „ „ 2,5 „

an. Der innere Kreis ist in $^1/_{10}$, $^1/_{50}$ und $^1/_{250}$ getheilt und die Theilstriche sind durch verschiedene Länge markirt. $^1/_5$ der kleinsten Abstände, entsprechend $^1/_{1250}$ des gesammten inneren Kreises, lässt sich noch mit hinlänglicher Sicherheit schätzen.

Demnach entspricht:

1	Umgang	des kleinen Zeigers (= $^1/_{100}$ Umgang des grossen)	2500 cc
$^1/_{10}$	„	(längster Theilstrich)	250 „
$^1/_{50}$	„	(mittler Theilstrich)	50 „
$^1/_{250}$	„	(kleinster Theilstrich)	10 „
$^1/_{1250}$	„	(zu schätzen)	2 „

[1]) Bezugsquelle: Maschinen- und Gasapparaten-Fabrik von L. A. Riedinger in Augsburg. Preis 110 Mark.

Soll die Uhr in Gebrauch genommen werden, so füllt man sie mit Glycerin von 1,14 spec. Gewicht (18 °), nachdem man sie

Fig. 49.

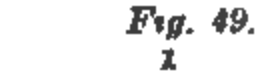


Fig. 50.

vorher auf eine Metallplatte gestellt hat, die sich mit Hilfe von drei Schrauben genau in horizontale Lage bringen lässt. Das zur Füllung erforderliche Quantum Glycerin beträgt 4 bis 4,5 Liter.

Fig. 51.

Fig. 52.

Das Einfüllen geschieht derart, dass man die Füllschraube *d* und die Wasserstandsschraube *c* öffnet und sodann mittelst eines Trichters das Glycerin langsam in *d* eingiesst, so lange, bis es

bei *e* auszufliessen beginnt. Sollte das Einfüllen zu rasch erfolgt sein, so hat man die in den Syphon eingetretene Flüssigkeit durch die Schraube *f* abzulassen. Sämmtliche Schrauben werden hierauf geschlossen, doch darf das Schliessen von *c* nicht eher erfolgen, als bis man sich durch Anlegen des Fingers überzeugt hat, dass die überschüssig vorhanden gewesene Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen abgeflossen ist, was einige Zeit erfordert. Das zu messende Gas tritt durch den Hahn *a* ein, passirt die Trommel in der durch den Pfeil (Fig. 51) angedeuteten Richtung und nimmt seinen Ausgang durch den Hahn *b*. Ein zweiter Ausgang wird durch den Hahn *c* gebildet, welcher, wenn doppelte Ableitung des Gases erfolgen soll, gleichzeitig benutzt werden kann, im anderen Falle aber natürlich geschlossen bleibt.

Obwohl nun diese Gasuhren schon durch blosse Ablesung ihres Zeigerstandes Gasvolumina mit annähernder Genauigkeit zu messen gestatten, so geben sie doch nur dann wirklich richtige Resultate, wenn man sie einer sorgfältigen Eichung unterwirft.[1]) Man hat bei dieser nicht nur den Werth einer ganzen Trommelumdrehung, sondern auch den jeder Unterabtheilung zu ermitteln, um dadurch kleine Ungleichheiten, wie sie bei jeder Gasuhr vorkommen können, festzustellen.

Der Eichapparat, dessen man sich zur Richtigstellung der Gasuhren bedient, rührt von v. Pettenkofer her und ist in Fig. 53 abgebildet.[2]) Derselbe besteht aus einem Aspirator von bekanntem Inhalt, dessen Wasserfüllung man in einen Glasballon einfliessen lässt. Die hierdurch aus letzterem verdrängte Luft führt man nach der Gasuhr und unterwirft sie dort der Messung.

Der als Eichgefäss dienende Aspirator *A* ist aus Zinkblech gefertigt und fasst annähernd 50 Liter Wasser. Seine Gesammthöhe beträgt 0,90 m, die Höhe des cylindrischen Theils 0,60 m, die Höhe der beiden verjüngten Enden je 0,10 m, die Weite des Cylinders 0,3 m. Der Aspirator ruhet in einem mit Rollen versehenen eisernen Gestell und ist mit mehreren durch Hähne abschliessbaren Oeffnungen versehen. *b* dient zum Einfüllen des

---

[1]) Vgl. C. Voit, Zeitschr. f. Biologie, 11, 562; Zeitschr. f. analyt. Chem., 15, 469.

[2]) Bezugsquelle: L. A. Riedinger in Augsburg. Preis 195 Mark. Der gleichen Firma hat der Verf. die Unterlagen zu den Abbildungen, Fig. 51, 52 und 53 zu danken.

Wassers, *c* gestattet der verdrängten Luft den Austritt, *d* vermittelt den Wasserabfluss nach dem Ballon *B*, zu welchem Ende die Röhren *d* und *m* durch einen Kautschukschlauch verbunden werden. Auf den dicht über *d* rechtwinklig abgebogenen Messingrohrstutzen ist die verticale gläserne Wasserstandsröhre *a* aufgesetzt.

Fig. 53.

B ist ein gewöhnlicher in einem Korb oder auch einem Netz liegender Schwefelsäureballon, welcher sich mittelst eines Flaschenzugs höher oder tiefer stellen lässt. Derselbe ist durch einen dreifach durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen; in der einen Durchbohrung befindet sich ein bis auf den Boden des Ballons reichendes, mit *d* zu verbindendes Schenkelrohr *m*, in der zweiten ein dicht unter dem Stopfen endendes Schenkelrohr *n*, welches durch einen Kautschukschlauch mit dem Eingangshahn der Gasuhr *c* verbunden ist, die dritte Durchbohrung trägt ein Thermometer *t*. Der Verschluss des Ballons muss ein völlig dichter sein, weshalb es sich empfiehlt, um seinen Hals

eine bis über den Pfropfen reichende Messingfassung zu legen und diese mit Wasser zu füllen.

Um zunächst die Capacität des Aspirators zu ermitteln, füllt man ihn mit Wasser und lässt dieses in genau geeichte Messkolben ausfliessen, nachdem man seine Temperatur bestimmt hatte. Bequemer und richtiger ist es, den Aspirator auf eine bei entsprechender Belastung noch 1 g. ausschlagende Decimalwage zu stellen und ihn unter Berücksichtigung des Thermoterstandes erst in gefülltem Zustande, sodann nach erfolgtem Ablaufen des Wassers zu wägen.

Ist sodann der Aspirator aufs Neue gefüllt und der Ballon mit der Gasuhr verbunden worden, so treibt man zunächst mit dem Munde Luft durch das für den Aspirator bestimmte Kautschukrohr, bis der Zeiger der Gasuhr sich bewegt, wodurch die erforderliche Spannung in dem Ballon und der Uhr hergestellt wird, damit im Momente des Eintretens von Wasser in den Ballon die Function der Gasuhr beginnen kann. Sobald diese Spannung eingetreten ist, drückt man die Kautschukröhre mit den Fingern oder einem Quetschhahn zu und schiebt sie über das Ausflussrohr *d* des Aspirators. Hierauf verschliesst man die Wasserstandsröhre *a* am Aspirator, weil sonst beim Abfliessen des Wassers Luft in dieselbe eintreten würde, liest den Stand der Gasuhr ab und öffnet die Hähne *c* und *d*. Sofort beginnt der Zeiger der Gasuhr sich zu bewegen. Während des Ablaufens des Wassers notirt man von Zeit zu Zeit die Temperatur, die das Thermometer des Ballons aufweist; nach Vollendung des Abflusses öffnet man den Verschluss an der Manometerröhre *a* und liest nach vollkommenem Ausfluss des Wassers abermals den Stand der Gasuhr ab. Will man, nachdem die Operation in solcher Weise beendet worden ist, den Aspirator *A* aufs Neue mit Wasser füllen, so hat man nur den Ballon *B* mit Hilfe des Flaschenzugs emporzuheben, worauf der Rückfluss des Wassers durch die Syphonröhre *m* ganz von selbst stattfindet.

Das Wasser im Aspirator, im Ballon und in der Gasuhr, sowie die darin befindliche Luft sollen womöglich gleiche Temperatur haben. Es wird deshalb ein grösserer Wasservorrath in dem nach Norden gelegenen Raume, in welchem Uhr und Eichapparat stehen, aufbewahrt und die Eichung an solchen Tagen vorgenommen, an denen nur geringe Temperaturschwankungen vorkommen. C. Voit erhielt unter solchen Verhält-

nissen bei mehrmaliger Eichung derselben Uhr mit 43,72 Liter Luft nicht mehr als 2,4 ^{cc} = 0,00055 Vol.-Proc. Differenz.

Handelt es sich darum, auch die Unterabtheilungen einer Gasuhr zu eichen und sie auf Richtigkeit und Uebereinstimmung zu prüfen, so verfährt man ähnlich. Man setzt an Stelle des Rohres *m* in den Kautschukpfropfen des Ballons *B* eine Quetschhahnbürette mit verlängertem, bis auf den Boden reichendem Abflussrohr ein, lässt aus dieser zunächst soviel Wasser ablaufen, als nothwendig ist, um den zur Bewegung der Gasuhr erforderlichen Druck herbeizuführen, füllt sie aufs Neue bis zur Marke und lässt nun, unter Beobachtung des jedesmaligen Standes der Gasuhr, kleine Wassermengen von 25 zu 25 ^{cc} in den Ballon einfliessen. Zweckmässiger ist es übrigens in diesem Falle, an Stelle des umfänglichen Ballons, eine mehrfach tubulirte Glasflasche, die in gleicher Weise armirt ist, zwischen Bürette und Gasuhr einzuschalten.

Es möge noch bemerkt werden, dass die Fabrik von L. A. Riedinger auch grössere Gasuhren gleicher Construction, von 14,2 Inhalt und einem Durchgangsmaximum von 3500 Liter Gas stündlich, fertigt. Für die Zwecke der Gasanalyse sind die erstbeschriebenen, was Grösse und Leistung anlangt, völlig ausreichend und es erweisen dieselben vortreffliche Dienste. Ausser C. Voit hat sich auch C. Neubauer [1]), welcher zwei solcher Gasuhren bei seinen Gährversuchen verwendete, befriedigend über dieselben ausgesprochen und es ist derselbe ebenfalls der Meinung, dass diese Messapparate weit mehr Beachtung verdienen, als sie bisher gefunden haben.

Im Jahre 1820 unternahm es Malam, das Volumen eines Gases dadurch zu messen, dass er zwei viereckige Lederbälge anwendete, die sich durch den Gasstrom abwechselnd füllten und entleerten. Die dadurch hervorgebrachte Bewegung wurde auf ein Zählwerk übertragen, welches die Menge des durchgegangenen Gases an einem Zifferblatte abzulesen gestattete. Defries bildete diese Idee weiter aus und führte sie practischer Bedeutung entgegen; so entstanden die sogenannten trocknen Gasuhren, welche gestatten, ein Gasvolumen ohne Vermittlung von Sperrflüssigkeit zu messen.

Obwohl die in diesen Apparaten verwirklichte Idee als eine glückliche und gesunde bezeichnet werden muss, ist doch die

[1]) C. Neubauer, Zeitschr. f. analyt. Chem., 15, 472.

Einbürgerung der trocknen Gasuhren auffallend langsam erfolgt, woran theils kleine Unvollkommenheiten derselben, theils die Gewöhnung an die nassen Gaszähler, ein Wenig vielleicht sogar das Vorurtheil schuld sind. Jedenfalls schreitet ihre Verwendung zum Messen des Leuchtgases, in Europa wenigstens, erst seit verhältnissmässig kurzer Zeit, nunmehr aber auch sehr rasch, vorwärts.

Besondere Schwierigkeiten bot lange Zeit hindurch die Anfertigung gasdichter, dauernd geschmeidig bleibender Bälge für die Gasmessung dar. Zumeist hat man für dieselbe ein feines, weiches, mit fettem, nicht trocknendem Oel getränktes Leder verwendet. Kautschuk hat sich nicht bewährt, da es allmählig hart wird und ausserdem der Einwirkung der sich jederzeit aus dem Leuchtgas absetzenden theerigen Producte nicht widersteht, welche es klebrig machen, zum Aufschwellen bringen und so seine Cohärenz und damit seine Dichtheit beeinträchtigen. Dies ist auch der Fall, wenn man sich, an Stelle von reinem Kautschuk, gewebter und mit Kautschuklösung imprägnirter Stoffe bedient.

Die Herstellung derartiger gasdichter und dauernd gasdicht bleibender Stoffe ist unter Anwendung der verschiedenartigsten Imprägnationsmittel versucht worden, ohne dass der Zweck in dem Grade erreicht worden wäre, dass man auf ein dauerndes Dichtsein hätte rechnen können. Man sah sich immer wieder gezwungen, zum gefetteten Leder zurückzukehren oder verwendete statt dessen wohl auch Fischblase, die zeitweilig mit Glycerin getränkt wurde. Nach F. Tieftrunk [1]) wird indessen seit einiger Zeit durch den Ingenieur Schülke, in Firma S. Elster in Berlin, ein wasser- und leuchtgasdichtes Gewebe hergestellt, welches mit bestem Erfolg bei der Anfertigung von Bälgen für trockne Gasuhren verwendet werden kann. Bei der Imprägnation von Geweben verschiedenster Art wird in deren Zwischenräumen ein Material niedergeschlagen, welches bei grosser Elasticität die nothwendige Festigkeit besitzt und durch die lösenden Bestandtheile des Leuchtgases weder klebrig wird, noch seine Dichtigkeit, wie seine Elasticität verliert. Legt man dieses Präparat drei Tage lang in Kohlenwasserstoffe, die bei — 20 ° dem Leuchtgase entzogen sind, und erwärmt constant bis 40 °, so erkennt man nach dieser Zeit, dass es weder seine Elasticität, noch seine Gasdichtigkeit eingebüsst hat. Dasselbe ergiebt

---

[1]) Tieftrunk, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 1875, 918.

sich beim Digeriren des Gewebes mit Ammoniumcarbonatlösung oder Schwefelkohlenstoff. Da solcher Stoff, nicht beschränkt wie Fischblase, in allen Längen- und Breitendimensionen sich anfertigen lässt, so ist nicht zu zweifeln, dass er bei der Herstellung trockner Gasuhren, wie überhaupt in der Gastechnik, erfolgreiche Anwendung finden wird.

Im Allgemeinen gelten in Fachkreisen die trocknen Gasuhren, wenn nicht als minder genau, so doch als minder constant, wie die nassen, namentlich wenn in verhältnissmässig kurzer Zeit grosse Gasvolumina hindurchgehen, die Arbeit des Apparates also eine bedeutende ist. Dieser leicht eintretenden Ungenauigkeit halber verwendet man auch die trocknen Gasuhren nie bei peniblen Messungen, wie z. B. bei photometrischen Gasuntersuchungen, und aus gleichem Grunde ist den Eichämtern eine doppelte Prüfung derselben zur Pflicht gemacht.

Inwieweit sich die trocknen Gasuhren für die Zwecke der technischen Gasanalyse eignen werden, lässt sich zur Zeit noch nicht absehen und muss ferneren Versuchen vorbehalten bleiben.[1]) Bis jetzt ist nur ein Fall bekannt geworden, in welchem sie Verwendung dieser Art gefunden haben, nämlich bei der Untersuchung der durch die Schornsteine der englischen Sodafabriken entweichenden Rauchgase auf Salzsäure. Nachdem im Jahre 1863 in England durch die „Alcaliacte“ der zulässige Maximalgehalt dieser Gase an Chlorwasserstoff gesetzlich festgestellt worden war, construirte Fletscher einen Apparat zur raschen Ermittelung desselben und bediente sich dabei der in Fig. 54 abgebildeten trocknen Gasuhr.

A ist der den Blasebalg *B* und damit das Zählwerk *C* in Bewegung setzende Ventilator. Derselbe besteht aus einem leichtbeweglichen Flügelrad, welches von einem Blechmantel umgeben ist. Letzterer wird in eine entsprechend grosse Oeffnung des Fabrikschornsteins dicht eingesetzt, worauf in Folge des vorhandenen, Luft von Aussen ansaugenden Essenzugs das Flügelrad in rasche Rotation versetzt wird. Die Bewegung seiner Achse wird durch Zahnräder auf eine Kurbel übertragen, welche ihrer-

---

[1]) Trockne Gasuhren fertigen u. A. Sigmar Elster in Berlin, N.O., Neue Königstrasse 67, und A. de Siry, Lizars & Cie. in Connewitz bei Leipzig. — Leider war letztgedachte Firma, trotz wiederholter Aufforderung, nicht zur versuchsweisen Herstellung einer trocknen Gasuhr für Zwecke der Gasanalyse zu vermögen.

seits wieder die regelmässige Function des doppeltwirkenden Blasbalgs *B* herbeigeführt. Dieser hat zwei Rohransätze *a* und *b*, deren einer mit dem unterhalb des Ventilators im Schornstein befindlichen Saugrohr in Verbindung steht, während der andere mit zwei kleinen Waschflaschen communicirt, die eine Auflösung von salpetersaurem Silber enthalten und in denen der Salzsäuregehalt des durchpassirenden Gases zur Absorption und hinterherigen Bestimmung gelangt.

Fig. 54.

Erwiesenermaassen leidet dieser Apparat an beträchtlichen Unvollkommenheiten, was indessen die Möglichkeit einer vortheilhaften Verwerthung der trocknen Gasuhren in der technischen Gasanalyse nicht ausschliesst, zumal diese im Laufe der letzten Jahre sehr bedeutende Verbesserungen erfahren haben. Besteht doch ein Hauptvorzug dieser Apparate darin, dass dieselben beliebig grosse Gasvolumina zu messen, und zwar bei regelmässigem, nicht zu raschem Gang sogar ziemlich genau zu messen, gestatten, ohne dass dabei das Gas mit einer Flüssigkeit in Berührung kommt, somit durch partielle Absorption eine Veränderung erleiden kann. Sobald sich eine Gasmesserfabrik damit befassen wird, Trockenuhren von kleinen Dimensionen und möglichst richtigem Gang eigens für analytische Zwecke anzufertigen, werden wir in die Lage kommen, ein fast ideales Ziel zu erreichen, nämlich selbstthätige Gasuntersuchungsapparate zu construiren, die durch einfaches Drehen eines Hahnes in Thätigkeit gesetzt, oder abgeschlossen werden können, im Uebrigen aber ohne jedwede Aufsicht zu arbeiten vermögen und uns das Ergebniss der Untersuchung direct in Volumenprocenten abzulesen gestatten. Diese Apparate bleiben ein- für allemal im Untersuchungslocale aufgestellt und werden durch entsprechende Rohrleitungen mit der Gasquelle, z. B. einem Verbrennungsheerde, einem Schornstein, einer Kammer u. dgl. in Verbindung gesetzt.

Zu besserem Verständniss dieser Idee möge folgende Erläuterung dienen:

Angenommen, es handle sich um die Analyse eines Verbrennungsgases, welches aus Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff in zeitweilig wechselndem Verhältniss bestehe. Dasselbe wird dem Orte seiner Entstehung durch ein Saugrohr mit seitlicher Abzweigung entnommen (vgl. S. 11), durch welches man dem Hauptstrom eine verjüngte Probe entzieht, was mit Hilfe eines Finkener'schen Saugers geschehen kann. Zwischen Sauger und Rohransatz des Saugrohrs wird der selbstthätige Untersuchungsapparat eingeschaltet.

Da es sich im vorliegenden Falle um die Bestimmung von vier verschiedenen Gasbestandtheilen handelt, von denen drei absorbirbar sind, so braucht man vier Gasuhren und drei Absorptionsgefässe. Da letztere nach Befinden stundenlang zu functioniren haben und zuweilen beträchtliche Gasmengen zurückhalten müssen, so verwendet man Absorptionsthürme mit continuirlichem Zufluss (S. 78), die stetig mit der entsprechenden Absorptionsflüssigkeit gespeist werden. Dass der Aufwand an letzterer verhältnissmässig gross sein wird, kann nicht in Betracht kommen und ist in der That für ein Fabriketablissement ganz gleichgültig. Ueberdiess lassen sich diese Flüssigkeiten in der Regel wiederholt anwenden.

Bei der Untersuchung des erwähnten Verbrennungsgases hat man die vorhandene Kohlensäure durch Kalilauge, den Sauerstoff durch alkalisches Pyrogallol, das Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung zu absorbiren und diese drei Flüssigkeiten werden in über den Absorptionsthürmen stehenden Reservoiren in ausreichender Menge vorräthig gehalten.

Das Arrangement des Untersuchungsapparates ist nun folgendes:

Gasuhr I. misst das Gesammtvolumen des zutretenden Gases: $CO_2 + O + CO + N$.

Absorptionsthurm I, mit Kalilauge gespeist, absorbirt die vorhandene Kohlensäure.

Gasuhr II misst das von Kohlensäure befreite Gas: $O + CO + N$.

Absorptionsthurm II, mit alkalischem Pyrogallol gespeist, absorbirt den vorhandenen Sauerstoff.

Gasuhr III misst das von Kohlensäure und Sauerstoff befreite Gas: $CO + N$.

Absorptionsthurm III, mit Kupferchlorürlösung gespeist, absorbirt das vorhandene Kohlenoxyd.

Gasuhr IV misst den verbliebenen Stickstoff.

Wenn der Apparat in Gang gesetzt werden soll, öffnet man den Hahn, welcher die Gasuhr I mit dem Saugrohr in Verbindung setzt, regelt den Abfluss der Absorptionsflüssigkeiten ein-für allemal und bringt den hinter der Gasuhr IV befindlichen Aspirator in Wirksamkeit. Man lässt dann soviel Gas in langsamem Strome durch den Apparat gehen, dass völlige Verdrängung der in den Gaszählern und den Absorptionsgefässen befindlichen Luft stattfindet, schliesst sodann den Aspirator einen Augenblick ab und notirt den Stand sämmtlicher Gasuhren. Jetzt ist Alles zur Messung vorgerichtet; man setzt den Saugapparat aufs Neue in Thätigkeit und lässt nun andauernd und so lange Gas durchpassiren, als zur Erlangung des gewünschten Resultates erforderlich ist, worauf man den Stand der Gasuhren aufs Neue abliest und daraus mit Hilfe einer einfachen, kurzen Rechnung das Ergebniss der Untersuchung erfährt.

Soll nach Ablauf einer gewissen Zeit eine zweite Analyse vorgenommen werden, so bedarf es keiner weiteren Vorbereitungen, da sämmtliche Apparatentheile bereits mit den ihnen zukommenden Gasarten gefüllt sind. Man lässt die Absorptionsflüssigkeiten aufs Neue fliessen, öffnet die Hähne der Gasuhren I und IV und hat nichts weiter zu thun, als den Stand der Zeiger vor und nach der Operation abzulesen. Während des Versuchs selbst ist die Gegenwart des Experimentators nicht erforderlich und wenn es möglich wäre, die Gasuhr I mit automatisch wirkendem Hahnschluss zu versehen, so brauchte man sie nur auf den Nullpunkt einzustellen, bevor man den Versuch beginnt; nach Durchgang von 100 Volumeinheiten hörte dann der Apparat von selbst auf zu functioniren und der Stand der verschiedenen Gasuhren gestattete, die Menge der vorhanden gewesenen Gasbestandtheile direct in Volumprocenten abzulesen, während der Apparat abermals für einen zweiten Versuch vorgerichtet wäre.

Soweit es die Widerstandsfähigkeit der Bälge gestattet, würde man in gleicher Weise, also nahezu selbstthätig, auch die Zusammensetzung von Gasgemengen anderer Beschaffenheit feststellen und bei Messung nicht- oder wenig absorbirbarer Gasarten sogar nasse Gasuhren anwenden können. Vielleicht liessen sich auch Quecksilberpumpen von bestimmter Capacität und

schaukeltrogartiger Schwengelbewegung construiren, die ihre Spiele auf ein Zeigerwerk übertrügen und dadurch die Messung absorbirbarer oder auf gasdichte Stoffe angreifend wirkender Gase ermöglichten. Es eröffnet sich hier dem Mechaniker noch ein überaus dankbares Gebiet, zumal die ganze im Vorstehenden angedeutete Art und Weise der Gasuntersuchung sich in allen den Fällen mit Vortheil verwenden liesse, wo ein in der Hauptsache ziemlich gleichmässig verlaufender Grossbetrieb zeitweilige Gasanalysen nöthig macht, deren Ausführung in die Hände Ungeübter, womöglich in diejenigen der Arbeiter, gelegt werden muss.

d) Apparate zum Messen von Gasen unter gleichzeitiger Absorption einzelner Gasbestandtheile.

Das Verfahren, dessen man sich bei der Untersuchung der Industriegase bedient, ist, ähnlich wie bei Bunsen's gasometrischen Methoden, zumeist ein absorptiometrisches. Man beseitigt aus einem gegebenen Gasvolumen, direct oder auf Umwegen, einen Gasbestandtheil nach dem anderen durch geeignete Absorptionsmittel, bestimmt die dadurch herbeigeführte Volumenverminderung und gewinnt auf diese Weise ein Bild von der Zusammensetzung des Gasgemenges in Volumprocenten ausgedrückt. In Fällen, wo die räumliche Bestimmung eines Gasbestandtheils nicht ohne Weiteres ausführbar ist, ermittelt man sein Gewicht, indem man ihn in eine wägbare Verbindung überführt und berechnet aus diesem erst das Volumen derselben. Zur Untersuchung von Gasen auf absorptiometrischem Wege ist eine ziemliche Zahl von Apparaten construirt worden. Ihre Entstehung zumeist einem augenblicklich empfundenen Bedürfniss verdankend, erfüllen sie ihren Zweck in mehr oder minder vollkommener Weise; oft nur auf Einzelfälle berechnet, können sie einer Verallgemeinerung der Anwendung entgegengeführt werden, welche bis jetzt nur ausnahmsweise die gebührende Berücksichtigung erfahren hat.

Die einfachsten Mess- und Absorptionsgefässe bestehen in Flaschen von bestimmtem genau ermitteltem Inhalt, welche man mit dem zu untersuchenden Gase füllt und diesem hierauf durch Einbringen einer Absorptionsflüssigkeit den einen oder anderen Gasbestandtheil entzieht. Da dieselben keine Graduirung besitzen, so gestatten sie auch nicht. die durch die Ab-

sorption hervorgerufene Volumenverminderung durch directe Ablesung zu bestimmen, vielmehr ermittelt man die Menge des von der Flüssigkeit aufgenommenen Gases durch deren hinterherige gewichtsanalytische oder titrimetrische Untersuchung. Zu dieser verwendet man entweder die gesammte Flüssigkeit oder nur einen Theil derselben.

Einer derartigen Absorptionsflasche bedient sich v. Pettenkofer zur Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, insbesondere der Zimmerluft. [1]) Dieselbe hat die Gestalt einer grossen Kochflasche, ist mit eingeriebenem Glasstopfen versehen und hat annähernd 6 Liter Inhalt. Man bestimmt diesen ein- für allemal, indem man die Flasche auf einer Wage, die bei 10 K. Belastung noch 1 g. angiebt, erst in leerem, trocknem Zustande tarirt, sie sodann mit Wasser von Zimmertemperatur füllt, äusserlich sorgfältig abtrocknet und nun genau wägt. Das in Kilogrammen ausgedrückte Gewicht des Wassers entspricht dem Volumen der Flasche in Litern. Für absolut genaue Beobachtungen hat man eine Correction hinsichtlich der Temperatur des Wassers anzubringen, da 1 K. Wasser nur im Zustande der grössten Dichtigkeit des letzteren, also bei + 4 °, den Raum eines Liters erfüllt. Das so ermittelte Volumen notirt man mittelst eines Schreibdiamanten auf die Glaswandung der Flasche.

Die Füllung der vorher getrockneten Flasche mit dem zu untersuchenden Gase bewerkstelligt man mit Hilfe einer Saug- und Druckpumpe aus Kautschuk (S. 13), deren kürzeres Schlauchende man mit dem Saugrohr verbindet, während man das längere bis auf den Boden der Flasche reichen lässt. Man muss hierbei etwa das fünffache Volumen des Flascheninhalts an Gas einblasen, um vollkommener Verdrängung der Luft sicher zu sein; zu dem Ende ist es nöthig, das Gasvolumen annähernd zu kennen, welches die Pumpe bei jedem Spiel liefert und man ermittelt dieses ein- für allemal, indem man einen Messcylinder oder eine calibrirte Glasglocke über einer pneumatischen Wanne mit Wasser füllt, dieses durch Einpumpen von Luft verdrängt und die erforderlichen Pumpenstösse zählt.

---

[1]) v. Pettenkofer, Abhandl. d. naturwissenschaftl.-techn. Commission bei der bayr. Akademie der Wissensch., 2, 1; Muspratt's techn. Chemie, bearb. v. B. Kerl u. F. Stohmann, 3, 2077. — Bezugsquelle: Franz Hugershoff, Leipzig, Schillerstrasse 3. Preis 15 Mark.

Die Einbringung der Absorptionsflüssigkeit in die mit dem Gase gefüllte Flasche erfolgt unter Anwendung einer Vollpipette, deren Ausflussröhre bis auf den Boden des Gefässes reicht. Man lässt die Flüssigkeit langsam ausfliessen, zieht die Pipette behend aus der Halsöffnung der Flasche und setzt den mit etwas Talg bestrichenen Stöpsel auf, worauf man die Absorption durch wiederholtes kräftiges Umschütteln bewerkstelligt. Das Volumen der zugesetzten Flüssigkeit ist von dem ursprünglichen Gasvolumen in Abzug zu bringen, da letzteres sich entsprechend vermindert hatte. Man verwendet bei derartigem Absorptionsverfahren am besten titrirte Flüssigkeiten und misst, wenn die Einwirkung des Gases beendet ist, den verbliebenen Ueberschuss des Reagens in geeigneter Weise zurück. War die Absorption mit der Ausscheidung einer unlöslichen Verbindung, der Bildung eines Niederschlags, verbunden, so überlässt man die Flüssigkeit in einem verschliessbaren cylindrischen Fläschchen der Abklärung, hebt dann den geklärten Theil mit Hilfe einer Pipette ab und unterwirft ihn der maassanalytischen Untersuchung.

Die Anwendung einer Absorptionsflasche von so bedeutendem Inhalt ist namentlich dann geboten, wenn es Bestandtheile eines Gases zu bestimmen gilt, die darin in untergeordneter Menge auftreten und zwar hat man bei genauen Untersuchungen dieser Art gleichzeitig Temperatur und Barometerstand zu berücksichtigen, also die Reduction auf Normalvolumen vorzunehmen. Uebrigens kann man sich, wenn auch mit gewisser Beschränkung, unter Umständen etwas kleinerer Absorptionsflaschen bedienen und dieselben auch in anderer Weise ausrüsten.

Die Absorptionsflasche Adolph Richter's [1]) z. B., deren sich dieser zur Bestimmung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und schweren Kohlenwasserstoffen im Leuchtgase bedient, fasst 2,5 bis 3 Liter. Sie ist mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen versehen (Fig. 55), durch dessen eine Durchbohrung ein Glasrohr *b* bis auf den Boden der Flasche führt, während eine zweite eine dicht unter dem Stopfen endende Glasröhre *a*, eine dritte ein Thermometer *t* trägt. Der Stand des Stopfens im Halse der Flasche und der Stand der Röhren im Stopfen wird ein- für allemal markirt und bei allen Untersuchungen eingehalten. Nachdem man den Inhalt des Ballons, sowie der

---

[1]) Adolph Richter, Dingl. pol. J., 186, 397; Zeitschr. f. analyt. Chem., 7, 360.

Röhren bis zu deren äusserstem Ende in bekannter Weise ermittelt hat, bewerkstelligt man den Verschluss der äusseren Röhrenmündungen durch kurze Stücken Kautschukschlauch, in welche man den Abschnitt eines Glasstabes schiebt.

Um die Füllung des Ballons mit dem zu untersuchenden Gase zu bewerkstelligen, leitet man nach dem Abnehmen der Verschlüsse dasselbe etwa zehn Minuten lang durch *b* ein, während welcher Zeit die Verdrängung der Luft mit Sicherheit erfolgt, und schliesst dann zuerst *a*, hierauf *b*. Soll die Untersuchung vorgenommen werden, so bringt man die abgemessene Absorptionsflüssigkeit mittelst einer auf das Schlauchende von *a* gesetzten Pipette ein, wobei man, um den Abfluss zu bewirken, den *b* verschliessenden Glasstab vorübergehend lüftet, darauf beide Kautschukventile schliesst und nun umschüttelt. Der weitere Verlauf der Operation ist der nämliche, wie bei Anwendung des v. Pettenkofer'schen Apparates; man bestimmt die Menge des aufgenommenen Gases durch Titriren der durch dasselbe in ihrem Wirkungswerthe veränderten Absorptionsflüssigkeit.

Fig. 55.

Beabsichtigt man das nach partieller Absorption verbliebene Gasvolumen direct zu messen, so bedient man sich nach Ad. Richter zweckmässiger eines Absorptionscylinders und kann dann in diesen nicht nur wässrige Flüssigkeiten, sondern auch in Glaskugeln eingeschmolzene Agentien (z. B. Brom für die Absorption schwerer Kohlenwasserstoffe) einbringen, wobei in letzterem Falle die Einführung der Glaskugel vor, deren Zerbrechen nach erfolgter Füllung des Gefässes mit dem zu untersuchenden Gase vorzunehmen ist. Der Absorptionscylinder *A* (Fig. 56) kann durch das Rohr *d* mit dem Messgefässe *B* verbunden werden. Er hat ca. 25 ^{cm} Höhe und 6 ^{cm} Weite und ist an seinem oberen Ende *a* zu der Dicke eines Glasrohrs ausgezogen. Etwa 2 ^{cm} über dem Boden desselben ist seitlich ein Glasrohr von 40 ^{cm} Länge und 15 ^{mm} Weite angesetzt, welches aus dem angeblasenen Stutzen *b* und der mittelst Kautschukschlauch befestigten Steigröhre *c* besteht, um seine Zerbrech-

lichkeit zu vermindern. Die Enden von *a* und *c* sind durch Kautschukventile mit Glasstab oder durch Quetschhähne verschliessbar.

Fig. 56.

Nachdem man den Cylinder durch andauerndes Einleiten von Gas durch *c* gefüllt hat und alle atmosphärische Luft durch *a* entwichen ist, bewirkt man die Absorption durch Zerbrechen des Glaskügelchens oder durch Einbringen der Absorptionsflüssigkeit durch *c*, wobei man nach Abschluss beider Oeffnungen dauernd umschüttelt. Soll nun der verbliebene Gasrest gemessen werden, so gilt es, denselben in den Messcylinder *B* umzufüllen. Dieser Cylinder hat in der Hauptsache dieselbe Weite wie das Absorptionsgefäss, ist aber nach beiden Enden hin verjüngt. Oben endet er in eine Röhre, die durch Gummischlauch und Glasstab verschlossen werden kann, unten ist er in dem Maasse verengt, dass auf einer im verengten Theile angebrachten Scala halbe Cubikcentimeter abgelesen oder doch geschätzt werden können und diese Mündung bleibt offen. Man füllt den Messcylinder völlig mit Wasser und senkt ihn zur Hälfte in ein grösseres, ebenfalls mit Wasser gefülltes Gefäss ein; ein Stativ mit verschiebbarer Klammer hält ihn in verticaler Stellung und gestattet, ihn in jeder Höhe zu fixiren. Das Zuleitungsrohr *d* wird ebenfalls mit Wasser gefüllt, sodann am einen Ende mit *a* verbunden, das andere Ende aber unter die Ausmündung von *B* gebracht. Verbindet man nun *c* mit einem Wasserreservoir und öffnet langsam die Hähne, so tritt das in *A* befindliche Gas in den Cylinder *B* über und kann dort gemessen werden, nachdem man durch entsprechendes Einstellen das innere und äussere Wasserniveau ausgeglichen hat. Selbstverständlich ist, dass der Fassungsraum des Messcylinders genau bestimmt

sein muss und dass man bei der Messung das Volumen der nach *A* eingeführten Glaskugel oder Absorptionsflüssigkeit in Abzug zu bringen hat.

Hat man auf diese Weise den einen oder anderen Gasbestandtheil zur Absorption und durch Messung der eingetretenen Volumenverminderung zur Bestimmung gebracht, so kann der Fall vorkommen, dass sich, behufs Fortsetzung der Analyse, die Beseitigung eines zweiten Gasbestandtheils durch ein Absorptionsmittel von anderer Beschaffenheit nöthig macht. Man muss dann das im Messgefässe befindliche Gas aufs Neue in einen Absorptionsapparat transportiren und zwar verwendet Ad. Richter hierzu wiederum einen Glaskolben von diessmal kleinerer, aber bekannter Capacität. Das Arrangement der Vorrichtung ist aus Fig. 57 ersichtlich. Der Kolben *A*, der als Absorptionsgefäss dienen soll und ganz wie der in Fig. 55 abgebildete armirt ist, wird mit Wasser gefüllt und in umgestürzter Stellung durch sein bis auf den Boden reichendes Rohr mit dem Messcylinder *B* verbunden. Das kürzere Rohrende wird mit einem in ein Becherglas *C* reichenden Stück Kautschukschlauch versehen. Stellt man nun die Communication zwischen *A* und *B* her, so tritt das im Messcylinder befindliche Gas in den Kolben über, während dessen Wasserinhalt nach *C* abfliesst. Um eine Verdünnung des Gases durch Ansaugen zu verhindern, muss der Cylinder hierbei ganz unter das Sperrwasser eingetaucht und das Kautschukrohr von Zeit zu Zeit mit den Fingern zusammengepresst werden.

Fig. 57.

Hat man auf solche Weise die Umfüllung des Gases bewerkstelligt, so kann man zur Absorption schreiten, wobei man die Absorptionsflüssigkeit mit Hilfe einer Pipette durch das längere Rohr des Kolbens einführt, den

Abschluss hierauf wieder herstellt und endlich in gewohnter Weise umschüttelt.

Es gilt nun, den nach dieser zweiten Absorption verbliebenen Gasrest zu messen. Hierzu dient ein Messcylinder, der annähernd die Grösse des Absorptionsgefässes besitzt und in seiner ganzen Höhe in halbe Kubikcentimeter getheilt ist (Fig. 58).

Fig. 58.

Auch dieser Messcylinder *B* ist an seinem oberen Ende zu einer durch Gummischlauch und Glasstab verschliessbaren Röhre *a*, ausgezogen, unten aber seiner ganzen Weite nach offen. Er wird mit Wasser gefüllt und in einen ebenfalls Wasser enthaltenden Glascylinder eingesenkt, innerhalb dessen man ihm durch eine verschiebbare Klammer verschieden hohen Stand geben kann. Das mit Wasser gefüllte Rohr *b* verbindet man mit dem kurzen Rohrstück des Kolbens *A*, auf das andere dagegen setzt man einen Trichter *C*, durch welchen Wasser einfliesst. Dieses drückt beim Oeffnen des Quetschhahns den Gasinhalt des Kolbens *A* in das Messgefäss *B*, in welchem man, nach Gleichstellung beider Niveau's, den Wasserstand ablesen und so die durch die Absorption eingetretene Volumenverminderung bestimmen kann.

Es muss besonders bemerkt werden, dass man bei Anwendung der vorstehend beschriebenen Ad. Richter'schen Absorptions- und Messapparate auf sorgfältige Entfernung aller in den Gefässen und Röhren etwa vorhandenen Luftbläschen Bedacht zu nehmen hat.

In vielen Fällen wird es zweckmässiger und bequemer erscheinen, nicht den unabsorbirt gebliebenen, sondern den zur Absorption gelangten Gastheil zu messen, indem man an dessen Stelle eine tropfbare Flüssigkeit setzt und deren Volumen bestimmt. Je nachdem man mit gelösten oder mit festen Absorp-

tionsmitteln arbeitet, kann diese aus dem Absorptionsmittel selbst, oder aus reinem Wasser bestehen.

Ein auf diesem Princip beruhender, recht zweckmässiger, jedoch nur die Absorption und Bestimmung eines einzigen, in minimaler Menge vorhandenen Gasbestandtheils gestattender Apparat ist von Fr. Rüdorff [1]) angegeben worden, welcher denselben zur Bestimmung der Kohlensäure im Leuchtgase verwendete. Es besteht dieser Apparat aus einer dreihalsigen Flasche *G* (Fig. 59) von annähernd 1 Liter betragendem und genau bestimmtem Inhalt, welchen letzteren man durch Wägen des Gefässes in leerem, trocknem Zustande, Füllen mit Wasser von bekannter Temperatur und abermaliges Wägen ermittelt. In dem ersten Tubulus der Flasche ist ein mit Indigolösung gefülltes Manometer *M* mit Millimeterscala befestigt, welches den im Gefässe stattfindenden Druck abzulesen gestattet; der zweite Tubulus ist mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropfen verschlossen, durch welchen zwei mit Hähnen versehene Glasröhren führen, deren eine bis auf den Boden reicht, und welche dazu dienen, den Apparat mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen. Der dritte Tubulus trägt eine ebenfalls in einen Kautschukpfropfen eingesetzte, in Cubikcentimeter getheilte Hahnbürette *P*, die mit der anzuwendenden Absorptionsflüssigkeit gefüllt wird.

Um den Einfluss der Temperaturveränderungen zu beseitigen, wird die Flasche in ein weiteres Glasgefäss gesetzt, welches Wasser von Zimmertemperatur enthält. Nach angestellten Versuchen, bei welchen ein Thermometer in dieses Wasser, ein zweites in den Gasinhalt der Flasche eingesenkt wurde, ergab sich, dass der Temperaturausgleich sich nach Ablauf von höchstens drei Minuten vollzogen hatte.

Nachdem man sich von dem völlig dichten Schluss des Apparates überzeugt hat, leitet man so lange von dem zu untersuchenden Gase durch die Flasche, bis man des vollständigen Verdrängens der Luft sicher sein kann, und schliesst dann zuerst den Hahn am Ableitungsrohre, gleich darauf den am Zuleitungsrohre befindlichen. Infolge dessen steht das Gas unter einem den Atmosphärendruck ein wenig überragenden Druck; diese Differenz gleicht man nach drei bis vier Minuten durch momen-

---

[1]) Fr. Rüdorff, Journ. f. Gasbeleucht., 1865, Nr. 8; Dingl. pol. J., 178, 448.

tanes Oeffnen des einen Hahns aus und beobachtet dabei, dass die Flüssigkeit in beiden Manometerschenkeln sich in gleiches Niveau stellt. Nun kann man zur Absorption schreiten. Durch

Fig. 59.

vorsichtiges Oeffnen des Hahnes der bis zum Nullpunkte gefüllten Bürette lässt man einige Tropfen Absorptionsflüssigkeit in die Flasche *G* treten. Im ersten Augenblicke macht sich infolge dessen am Manometer ein Ueberdruck bemerkbar, doch vermindert sich dieser sehr bald wieder und verwandelt sich selbst in einen Unterdruck in dem Maasse, als die Absorption vorschreitet. Dem entsprechend regelt man den Flüssigkeitszufluss derart, dass

die Manometerfüllung Gleichstellung erlangt und sobald diese sich als eine dauernde erweist, ist die Absorption und damit der Versuch beendet. Jetzt ist das absorbirte Gas durch ein gleiches Volumen Absorptionsflüssigkeit ersetzt und der Bürettenstand gestattet, dieses direct abzulesen.

Ein diesem analoger Apparat ist von Hägermann[1]) für die Untersuchung der Saturationsgase der Zuckerfabriken verwendet worden, und auf gleichem Princip beruht auch die Vorrichtung, deren sich Herm. Wählert[2]) zur Bestimmung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff im Leuchtgase bedient. Nur wird bei letztgedachtem Apparate das Absorptionsmittel in fester Gestalt angewendet und die eintretende Volumenverminderung mit Hilfe einer communicirenden Röhre gemessen, deren einer Schenkel, ganz wie beim Knop'schen Azotometer, durch eine in Cubikcentimeter getheilte Bürette gebildet wird. In dieser Röhre finden sich also Messvorrichtung und Manometer vereinigt. Ein Vortheil des Wählert'chen Apparates besteht darin, dass er nicht nach jedem Versuche, sondern nur zeitweilig gereinigt zu werden braucht.

Sobald die Absorption eines Gases mit dem Eintritt einer charakteristischen Reaction verbunden ist, welche im Stande ist, den Grad, beziehentlich das Ende der chemischen Umsetzung wahrnehmbar zu machen, so kann man diese als Grundlage für die absorptiometrische Gasmessung benutzen. Schweflige Säure entfärbt z. B. Jodlösung, salpetrige Säure übermangansaures Kalium, Kohlensäure trübt Barytwasser, Chlorwasserstoff Silberlösung, Schwefelwasserstoff färbt alkalisches Nitroprussidnatrium violett, Ammoniak Hämatoxylin roth u. A. m. Führt man nun ein Gas, welches einen derartig wirkenden Bestandtheil enthält, so lange durch eine geeignete Flüssigkeit, bis eine deutlich erkennbare Reaction eingetreten ist, und trifft man Veranstaltung, sowohl den Grad dieser Reaction, wie auch das Volumen des durchpassirten Gases zu messen, so sind die Grundlagen für die quantitative Bestimmung des wirksamen Gasbestandtheils gegeben. Die Indication wird dann entweder durch die stattfindende Entfärbung, oder die Intensität der hervorgerufenen Färbung, oder den Grad der eintretenden Trübung vermittelt.

---

[1]) Hägermann, Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie, 1870, 212.
[2]) Hermann Wählert, Zeitschr. f. analyt. Chem., 7, 58.

Diese, so zu sagen, titrimetrischen und chromometrischen Methoden der Gasuntersuchung sind bis jetzt verhältnissmässig wenig angewendet worden und dürften bedeutender Ausbildung fähig sein. Sie geben zum Theil zuverlässige, häufig aber auch nur annähernde Resultate, zeichnen sich aber durch Einfachheit der erforderlichen Apparate und Operationen aus.

Die beste und zuverlässigste Methode dieser Art rührt von F. Reich [1]) her. Sie bezweckt die volumetrische Bestimmung der schwefligen Säure in den Röstgasen und wird zur Zeit fast allenthalben angewendet. Der Apparat, dessen man sich zu ihrer Ausführung bedient und der sich ebensogut für andere, auf gleichem Princip beruhende Messungen verwenden lässt, ist in Fig. 60 abgebildet. Derselbe besteht im Wesentlichen aus drei Theilen, die sich auf einem leicht transportablen hölzernen Gestelle vereinigt befinden. Ein gewöhnliches Zuckerglas *A* dient als Absorptionsgefäss, ein cylindrisches, unten trichterförmig verengtes und in eine längere, enge, mit einem Hahne *a* versehene Röhre ausgehendes Blechgefäss *B* dient als Aspirator und ein gläserner Messcylinder *C* erlaubt, unmittelbar die aus *B* ausgelaufene Wassermenge zu messen.

Das Glasgefäss *A* ist durch einen Blechdeckel wasserdicht geschlossen. In letzterem befinden sich zwei, nach Befinden auch drei Oeffnungen. Durch die erste Oeffnung geht eine oben rechtwinklig gebogene Messingröhre *b*, die mit einem Dreiwegehahne *c* versehen ist, durch welchen man beliebig die Communication zwischen dem Innern des Gefässes und der äusseren Luft, oder der äusseren Mündung der Röhre herstellen, oder auch das Innere des Gefässes ganz abschliessen kann. In dem unteren Theile dieser Messingröhre befindet sich ein Glasrohr *d* luftdicht eingekittet, das bis fast auf den Boden des Gefässes reicht, unten aber zu einer feinen Spitze ausgezogen und etwas nach oben umgebogen ist. Die zweite mit einer cylindrischen Hülse versehene Oeffnung *e* nimmt einen Kork auf, durch welchen eine kurze, oben rechtwinklig gebogene Glasröhre hindurchgeht. Zweckmässig ist es, die Einrichtung so zu treffen, dass der Kork leicht eingesetzt und herausgenommen werden kann und erst durch

---

[1]) F. Reich, Die bisherigen Versuche zu Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauchs bei den fiscalischen Hüttenwerken zu Freiberg. — Freiberg, 1858. (Separatabdruck aus der Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1858.)

eine mit Mutterschraube versehene Hülse luftdicht aufgedrückt wird, weil dieser Kork bei jedem Versuche herauszunehmen ist und deshalb bald unbrauchbar wird, wenn man ihn selbst luftdicht in die Oeffnung einpassen muss. Statt dessen kann man auch einen Kautschukverschluss in Gestalt einer durch Schraube fest aufzupressenden Scheibe, oder eines Stopfens anwenden, wie es sich denn bei häufig wiederkehrenden Messungen empfiehlt, in dem Blechdeckel eine dritte, mit einem weichen Kautschukpfropfen verschliessbare Tubulatur zum Einfüllen der Flüssigkeit anzubringen, damit die Rohrdichtungen überhaupt nicht gelüftet zu werden brauchen.

Fig. 60.

Das Blechgefäss *B* hat eine seitlich geöffnete Röhre, welche mittelst eines Stückes Kautschukrohr luftdicht mit der Röhre *e* verbunden wird. In der oberen Decke desselben befindet sich eine Hülse *g*, welche durch Kork und Mutterschraube, oder durch einen Kautschukstopfen luftdicht verschlossen werden kann.

Das Gefäss *A* füllt man zu etwa zwei Drittheilen mit Wasser und fügt diesem ein gemessenes Volumen des Absorptionsmittels, sowie den etwa erforderlichen Indicator (bei Bestimmung der schwefligen Säure, z. B. $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung und Stärkeflüssigkeit) zu. Dann füllt man den Aspirator *B* nahezu mit Wasser, verbindet ihn mit dem Absorptionsgefäss und überzeugt sich nun zunächst, ob der Schluss des Apparates ein völlig dichter sei. Dies geschieht einfach dadurch, dass man, nachdem alle Oeffnungen geschlossen worden sind, den Hahn des Aspirators öffnet. Es fliesst dann zwar anfänglich Wasser aus, aber das Fliessen wird sehr bald schwächer und geht zuletzt in ein

Tröpfeln über, welches aufhört, sobald die in *A* und *B* befindliche Luft eine so weit gehende Verdünnung erlitten hat, dass die Wassersäule des Aspirators vom äusseren Atmosphärendruck getragen wird. Diese Prüfung ist unerlässlich; sollte sich bei derselben ergeben, dass das Wasser seinen Ausfluss aus der Aspiratorspitze nicht einstellt, so kann man sicher sein, dass sich an den Gefässen *A* oder *B*, oder an desen Verbindungsstelle eine Undichtheit befindet, welche vor der Benutzung des Apparates beseitigt werden muss. Fernerhin hat man vor Beginn des Versuchs für Verdrängung der in der Saugröhre und der Rohrleitung stehenden Luft durch das zu untersuchende Gas in üblicher Weise Sorge zu tragen.

Die Ausführung absorptiometrischer Gasbestimmungen unter Anwendung des Reich'schen Apparates ist eben so kurz als einfach. Sobald der Apparat mit der Absorptionsflüssigkeit beschickt und wieder geschlossen ist, öffnet man vorsichtig *a* und lässt so viel Wasser ausfliessen, bis die Flüssigkeit in der Röhre *d* bis an die Spitze der Röhre herabgedrückt wird. Es geschieht diess, um die in *A* enthaltene Luft auf den Verdünnungsgrad zu bringen, der bei der nachherigen Beobachtung obwaltet. Hierauf schliesst man schnell *a*, giesst alles bisher ausgelaufene Wasser weg und stellt das leere Messgefäss *C* unter die Ausflussspitze des Aspirators. Hierauf öffnet man *a* aufs Neue so weit, dass das Wasser in langsamerer oder schnellerer Tropfenfolge ausfliesst und das Gas in gleichem Maasse durch die in *A* befindliche Flüssigkeit gesaugt wird, so lange, bis der darin vorhandene Indicator den Eintritt der erwarteten Reaction anzeigt (z. B. Entfärbung der blauen Jodstärke durch schweflige Säure). In diesem Augenblicke wird der Hahn *a* geschlossen und hierauf die ausgelaufene Wassermenge gemessen. Ihr Volumen entspricht demjenigen des zur Untersuchung verwendeten Gases minus dem Volumen des absorbirten Gasbestandtheils, oder einfacher, es ist gleich dem Volumen des nichtabsorbirten Gastheiles.

Um auch das Volumen des absorbirten Gastheiles und den Gehalt des Gases, in Volumenprocenten ausgedrückt, kennen zu lernen, hat man sich zu vergegenwärtigen, dass die ganze Art der vorbeschriebenen Bestimmung einer Titrirprobe gleichkommt und dass man dem in *A* enthaltenen Wasser ein bestimmtes Volumen einer als Absorptionsmittel dienenden Normallösung zusetzte. Da der Wirkungswerth dieser und somit die Gewichts-

menge des gasförmigen Körpers, welche sie chemisch zu binden vermag, bekannt ist, so lässt sich aus letzterer das Volumen leicht berechnen. Denn wenn das Litergewicht des absorbirten Gases $= l$ und die von der Flüssigkeit aufgenommene Gewichtsmenge desselben $= g$ gesetzt wird, so wird das absorbirte Gasvolumen bei Normaldruck und Normaltemperatur $\frac{1000 \cdot g}{l}$ Cubikcentimeter betragen. Setzt man endlich für dieses Gasvolumen den Werth n, für das Volumen des ausgeflossenen Wassers (nicht absorbirten Gases) den Ausdruck m ein, so waren in dem untersuchten Gasgemenge $\frac{100 \cdot n}{m + n}$ Volumprocente des auf absorptiometrischem Wege bestimmten Gasbestandtheils vorhanden. In Fällen, wo man es mit sehr geringhaltigen Gasgemengen zu thun hat, m also im Verhältniss zu n sehr gross ist, kann wohl auch schon die Berechnungsformel $\frac{100 \cdot n}{m}$ genügen. Handelt es sich dagegen darum, mit Hilfe des Reich'schen Apparates thunlichst richtige Ergebnisse zu erlangen, so hat man das durch Rechnung gefundene Gasvolumen n auf den während des Versuchs herrschenden Barometer- und Thermometerstand, oder statt dessen das Volumen m auf normalen Druck und normale Temperatur umzurechnen, wobei der S. 64 beschriebene Apparat bequeme Dienste leistet.

Wie erwähnt, hat F. Reich seinen Apparat ursprünglich einzig für die Bestimmung der schwefligen Säure in Röstgasen construirt [1]) und eine verallgemeinerte Anwendung desselben ist, bis jetzt wenigstens, nicht bekannt geworden. Möglich ist eine solche jedoch in den verschiedensten Variationen. Denn wir können mit seiner Hilfe die Bestimmung einzelner Gasbestandtheile ebensowohl auf dem Wege der sogenannten Oxydations- und Reductionsanalyse, wie auch auf demjenigen der Neutralisationsanalyse ausführen, wobei wir letzterenfalls in das Absorptionsgefäss A z. B. ein bekanntes Volumen Normalkali zu bringen und von dem, eine gasförmige Säure enthaltenden Gasgemenge hierauf so lange durchzuleiten hätten, bis ein vorhandener Indicator uns die Beendigung der eintretenden Neutra-

---

[1]) Derartige, nach F. Reich's Angabe gefertigte Apparate sind zu beziehen von Modellmeister A. Schumann, bergacademische Modellirwerkstatt, Freiberg. — Preis cplt. 25 Mark.

lisation zur Wahrnehmung brächte. Absorption und Indication brauchen aber auch gar nicht zusammen zu fallen; man kann auf jeden Fall einen genau bekannten Ueberschuss des Absorptionsmittels anwenden, hierauf eine beliebige, aber ebenfalls festzustellende Gasmenge (z. B. $m = 1\,l$) hindurchsaugen und das verbliebene Plus an Absorptionsmittel durch Rücktitriren mit einer geeigneten Normalflüssigkeit ermitteln.

Gestattet die Beschaffenheit von Absorptionsmittel und Indicator die Vereinigung beider in derselben Flüssigkeit nicht, so lässt sich zwischen das Absorptionsgefäss *A* und den Aspirator *B* noch eine kleine Waschflasche einschalten, welche zur Aufnahme des Indicators dient. Mit Hilfe dieser einfachen Abänderung, die gewissermaassen die in der Maassanalyse gebräuchliche „Tüpfelprobe“ ersetzt, lässt sich die Bestimmung einzelner Gasbestandtheile sogar auf dem Wege der sogenannten „Fällungsanalyse“ bewerkstelligen.

Geht aus diesen Andeutungen zur Genüge hervor, wie vielfacher Anwendung der Reich'sche Apparat fähig und wie er voraussichtlich geeignet sein wird, manche erprobte Titrirmethode für die technische Gasanalyse verwendbar zu machen, so muss andererseits besonders hervorgehoben werden, dass die Gestaltung und Grösse des ihm jetzt zugehörigen Absorptionsgefässes durchaus nicht für alle Fälle geeignet ist. Ganz allgemein kann ausgesprochen werden, dass die Einschaltung eines zwar ebenso hohen, aber ungleich engeren Absorptionscylinders, an Stelle des weiten, ein grosses Flüssigkeitsvolumen fassenden Zuckerglases, sich als in jeder Hinsicht vortheilhaft erwiesen hat. So kann z. B. der S. 74 beschriebene, in Fig. 32 abgebildete Absorptionscylinder als sehr brauchbar für diesen Zweck bezeichnet werden. Die Messingarmirung desselben ist dauerhaft und ermöglicht einen raschen, zuverlässig dichten Verschluss des Gefässes, doch lässt sie sich recht wohl auch durch Kautschukschlauch und Schraubenquetschhahn ersetzen.

Ein anderer hierher gehöriger Apparat, der auf ähnlichem Princip beruht, wie der Reich'sche, ist der „minimetrische“ Apparat von Georg Lunge.[1]) Derselbe ist ebenfalls für einen ganz besonderen Zweck construirt worden, nämlich für die

[1]) Georg Lunge, Zur Frage der Ventilation, mit Beschreibung des „minimetrischen“ Apparates zur Bestimmung der Luftverunreinigung. Zürich 1877.

Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Zimmerluft, und zeichnet sich durch ausserordentliche Einfachheit und Handlichkeit aus. Das Arbeiten damit erfordert so gut wie keine Uebung, zur Erlangung des Resultats gegnügen wenige Augenblicke und wenn die Angaben des minimetrischen Apparates auch nicht ganz genau ausfallen, so nähern sie sich doch sehr der Wahrheit und ihre Schärfe genügt für viele Fälle vollkommen.

Den minimetrischen Apparat kann sich Jedermann leicht selbst zusammenstellen. Als Absorptionsgefäss dient eine kleine Flasche von ca. 50 ^{cc} Inhalt, z. B. ein sogenanntes Opodeldocglas von annähernd 38 ^{mm} Durchmesser und 90 ^{mm} Höhe (beides aussen gemessen). Man versieht diese Flasche *a* (Fig. 61) mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpropfen, durch dessen eine Durchbohrung ein gerades Glasrohr *b* bis nahe auf den Boden des Gefässes führt, während die andere Durchbohrung ein dicht unter dem Pfropfen endendes, rechtwinklig abgebogenes Glasrohr *c* trägt. Ueber das Rohr *b* schiebt man ein kurzes Ende Kautschukrohr, an *c* steckt man einen 20 oder 30 ^{cm} langen, weichen und dickwandigen Schlauch aus schwarzem oder rothem Gummi. In diesem befindet sich ein etwa 10 ^{cm} langer, mit einem scharfen Messer gemachter Einschnitt in der Längsrichtung des Schlauches, welcher die Stelle eines Ventils vertritt, indem beim Verdichten der Luft innerhalb des Schlauchs der Spalt sich öffnet und die Luft hinauslässt, dagegen im umgekehrten Falle keine Luft eintreten kann, weil die Schnittflächen des Spaltes dann dicht auf einander schliessen. Man macht den Einschnitt am besten nahe an einem Ende des Schlauchs, damit man, wenn er durch öfteren Gebrauch nicht mehr gut schliessen sollte, nur das betreffende Stückchen abzuschneiden und einen neuen Einschnitt zu machen, mithin nicht das ganze Rohr zu opfern braucht. Dieses Kautschukrohr ist nun mit seinem freien Ende auf das Mundstück einer der birnförmigen

Fig. 61.

Kautschukspritzen aufgesteckt, wie sie zu chirurgischen Zwecken (Augendouchen etc.) gebraucht werden und sich in allen Gummiwaaren-Handlungen vorräthig finden. Man wählt am besten die starkwandigen, rothen englischen Spritzen und zwar diejenige Grösse, welche mit einer 1 bezeichnet ist, was eine Unze englisches Flüssigkeitsmaass bedeuten soll. Es ist dies etwas über 28 ^{cc}; man kann zwar durch Zusammenpressen mit der Hand nie den ganzen Inhalt der Birne entleeren, mag derselbe aus Flüssigkeit oder aus Gas bestehen, aber die ausgepresste Quantität ist stets nahezu constant und beträgt etwa 23 ^{cc} mit Schwankungen von nur einem Cubikcentimeter nach der einen oder der anderen Seite hin.

Diese Birne *d* dient nun als Saug- und Druckpumpe, gleichzeitig aber auch als Messgefäss für das zu untersuchende Gas und zwar in folgender Weise:

Den, wenn erforderlich zu verlängernden Schlauchansatz des Rohres *b* verbindet man mit dem Raume, welchem die Gasprobe entnommen werden soll, schliesst denselben sodann durch Zusammenpressen mit den Fingern und entleert gleichzeitig die Spritze *d* durch den Druck der Hand. Die Luft entweicht durch das Schnittventil, welches sich gleich darauf wieder schliesst. Hebt man jetzt den Fingerdruck auf das Saugrohr auf, so nimmt der Gummiballon *d* im Augenblicke die alte Gestaltung an, indem an Stelle der daraus verdrängten Luft Gas angesaugt wird. Durch Wiederholung dieser einfachen Manipulationen in rascher Aufeinanderfolge lässt sich in kurzer Zeit ein nicht unbeträchtliches Gasvolumen durch die Flasche *a* saugen, indem 40 bis 50 Füllungen der kleinen Spritze einem Liter Gas entsprechen.

Um nun mit Hilfe dieses Apparates einen Gasbestandtheil absorptiometrisch zu bestimmen, setzt man zunächst die Saugpumpe so lange in Thätigkeit, bis aus Rohrleitung und Flasche alle Luft verdrängt und durch das zu untersuchende Gas ersetzt ist. Hierauf bringt man in die Flasche *a* mit Hilfe einer Pipette ein bestimmtes Volumen Absorptionsflüssigkeit, welches man durch den Schlauchansatz von *b* einfliessen lassen kann, falls man es nicht für genügend erachtet, die Flüssigkeit gleich durch den vorübergehend geöffneten Flaschenhals einzugiessen und, ohne genauer zu messen, ihren Stand ein- für allemal durch einen Diamantstrich auf der Flaschenwandung zu markiren. In allen solchen Fällen, wo die Gasabsorption mit Ausscheidung einer unlöslichen Verbindung, also mit dem Eintritt einer Trü-

bung verbunden ist und — wie z. B. bei Bestimmung der Kohlensäure durch Barytwasser, oder des Chlorwasserstoffs durch Silberlösung — der Grad dieser Trübung als Indicator benutzt wird, in allen solchen Fällen ist ein genaues Abmessen der Absorptionsflüssigkeit minder wichtig, als Constanz in der Dicke der Flüssigkeitsschicht, also der Weite des Absorptionsgefässes, denn es liegt auf der Hand, dass in einem weiteren Gefässe die Trübung leichter und schneller bemerkbar werden wird, als in einem engeren. Dasselbe muss als giltig für diejenigen Fälle bezeichnet werden, bei denen die Absorptionsflüssigkeit unter Einfluss des aufgenommenen Gases eine Färbung bis zur beginnenden Undurchsichtigkeit oder umgekehrt, falls sie bereits undurchsichtig gefärbt war, eine Entfärbung bis zur eben wieder eintretenden Durchsichtigkeit erleidet. Dagegen ist die Innehaltung bestimmter Flaschendimensionen minder wichtig, wohl aber ein genaues Abmessen der Absorptionsflüssigkeit unerlässlich, wenn die Untersuchungsmethode stöchiometrische Grundlage hat und das als Absorptionsmittel verwendete Reagens wie bei jeder Titrirprobe vollkommen aufgebraucht wird, wohl auch selbst als Indicator zu dienen hat, so also z. B. bei jodometrischen Bestimmungen.

Um Veränderungen in der Durchsichtigkeit der Flüssigkeit besser bemessen zu können, empfiehlt G. Lunge an die Rückwand der Flasche *a* eine Papiermarke *m* zu kleben, welche man auf der Innenseite mit einem Bleistiftkreuz versehen hat; man setzt dann das Durchsaugen des Gases durch die Flüssigkeit so lange fort, bis das anfänglich im auffallenden Lichte deutlich sichtbare Bleistiftkreuz in Folge der gesteigerten Trübung eben zu verschwinden beginnt. Dieses Erkennungsmittel lässt sich bedeutend verschärfen, wenn man die Markirung nicht mit Bleistift, der bald härter, bald weicher ist, vornimmt, sondern wenn man auf dem Papierblättchen ein Kreuz, oder besser eine einzige starke Linie mit intensiv schwarzer Tusche zieht und fernerhin die Flasche da, wo ihr Durchmesser am grössten ist, mit zwei einander gegenüberliegenden, verticalen Feilstrichen versieht, die sich decken müssen, sobald das Auge gerade durch den weitesten Flaschentheil hindurchblickt. Man klebt dann die Papiermarke mit dem verticalen Tuschstrich auf die an der Rückwand befindliche Linie und hält bei Beurtheilung der Trübung die Flasche stets so, dass der schwarze Strich der Marke mit der auf der Vorderwand des Gefässes befindlichen eingeritzten

Linie coïncidirt. Man umgeht auf diese Weise Täuschungen, die durch verschiedene Deutlichkeit der Marke oder unrichtige Haltung des Absorptionsgefässes während der Beobachtung herbeigeführt werden können. Die eigentliche Ausführung der Bestimmung geht aus dem Vorbemerkten ganz von selbst hervor. Man saugt so lange von dem zu untersuchenden Gase durch die Absorptionsflüssigkeit, bis die erwartete Enderscheinung eintritt, und zählt gleichzeitig die hierzu erforderlichen Spritzenfüllungen, aus deren Anzahl sich das verwendete Gesammtvolumen des Gases ergiebt. Da vor dem Einbringen der Flüssigkeit das Absorptionsgefäss bereits mit Gas gefüllt worden war und sein Inhalt annähernd der doppelte der Kautschukbirne ist, so lässt man ihn für zwei Spritzenfüllungen gelten, die man regelmässig bei jedem Versuch der beobachteten Anzahl der Pumpenspiele zurechnet. Um endlich die Absorption zu einer möglichst vollständigen zu machen, ist es unerlässlich, die mit jedem Zuge angesaugte Gasmenge durch Umschütteln in innige Berührung mit der Flüssigkeit zu bringen. Die solchergestalt dicht aufeinanderfolgenden Operationen des Zusammenpressens, Lüftens und Umschüttelns vollzieht man nach kurzer Uebung so mechanisch, dass ein Fehlgriff ganz unmöglich wird und man seine volle Aufmerksamkeit dem Verlaufe der chemischen Reaction zuzuwenden vermag.

Der minimetrische Apparat kann, da man ihn seiner Kleinheit halber überall aufzustellen, selbst in der Tasche mit sich zu führen vermag, namentlich da mit Vortheil verwendet werden, wo es gilt, einen einzigen in untergeordneter Menge vorhandenen Gasbestandtheil rasch, wenn auch nur annähernd genau zu bestimmen. Die Berechnung auf Volumenprocente erfolgt in der beim Reich'schen Apparate angegebenen Weise und zwar wird zumeist die einfachere Formel $\frac{100 \cdot n}{m}$ genügen, in welcher m das Product aus Spritzeninhalt mal Anzahl der Spritzenfüllungen sein würde. Uebrigens wird es sich in vielen Fällen empfehlen, die Berechnung mit Hilfe einer eigens ausgearbeiteten Tabelle zu bewerkstelligen, wie diess G. Lunge z. B. bei der Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure zu thun vorgeschrieben hat.

Bei weitaus den meisten bis jetzt zur Anwendung gelangten Untersuchungsapparaten erfolgt die Messung der Gasvolumina vor und nach der Absorption in graduirten Röhren, die in

der Regel mit Hahnverschluss versehen und, gleich den gewöhnlichen Büretten, in Cubikcentimeter und deren Unterabtheilungen getheilt sind. Diese Röhren, welche man mit der allgemeinen Bezeichnung „Gasbüretten“ belegen kann, dienen in mehreren Fällen auch zur Aufnahme des Absorptionsmittels, vereinigen dann also Mess- und Absorptionsgefäss gleichzeitig in sich, während sie in anderen ausschliesslich zur Gasmessung bestimmt sind und demgemäss in geeigneter Weise mit einem, oder auch mehreren gesonderten Absorptionsgefässen in Verbindung gesetzt werden.

Gasbüretten, die gleichzeitig zur Aufnahme des Absorptionsmittels dienen, sind von verschiedener Gestaltung und Vollkommenheit construirt worden. Zu den einfachsten, aber auch minder genauen Apparaten dieser Art gehört die Stammer'sche Röhre [1]), welche ursprünglich für die Bestimmung der Kohlensäure in dem Saturationsgase der Zuckerfabriken bestimmt ist. Dieselbe (Fig. 62) besteht aus einem mit Glashahn und kurzem Ansatz versehenen Glasrohr von 50 cc Inhalt, dessen Theilung so bewirkt ist, dass dieselbe vom Hahnschlüssel ausgeht und von da bis zum unten liegenden Nullpunkt genau 50 cc umfasst. Die Scala giebt ausser ganzen Cubikcentimetern auch deren Unterabtheilungen an.

Um die Röhre mit dem zu absorbirenden Gase zu füllen, stellt man sie vertical in ein mit Wasser gefülltes Gefäss, verbindet hierauf das kurze Ansatzrohr durch Kautschukschlauch mit der Gasleitung und lässt sodann, indem man den Hahn öffnet, das Gas einige Minuten lang durch das Messrohr gehen und unter dem Wasserspiegel austreten. Dadurch wird die Luft aus dem Apparate verdrängt und die Sperrflüssigkeit mit dem Gase gesättigt, so dass letztere nachher nichts mehr absorbiren kann. Sodann wird der Glashahn geschlossen, der Kautschukschlauch abgenommen und das Rohr so weit in die Sperrflüssigkeit eingesenkt, dass der Nullpunkt der Scala mit dem Wasserspiegel genau in eine Linie fällt. Nun öffnet man den Hahn einen Augenblick; die Flüssigkeit steigt dann bis zum Nullpunkte empor und verdrängt dabei den Ueberschuss des Gases, so dass von diesem genau 50 cc in der Röhre verbleiben.

Das Absorptionsmittel wird in fester Gestalt angewendet

---

[1]) C. Stammer, Dingl. pol. J. 102. 368; Muspratt's techn. Chemie, bearb. v. B. Kerl u. F. Stohmann, III, 2067.

und unter der Flüssigkeit durch die weite Rohrmündung eingeführt. Zu dem Ende bekleidet man den Daumen der rechten Hand mit einem Fingerling aus Gummi und presst denselben, nachdem die absorbirende Substanz eingeschoben worden, fest gegen die Rohröffnung. Darauf schüttelt man um, wobei man auf fortgesetzten dichten Verschluss bedacht sein muss; dabei wird das Absorptionsmittel von dem in der Röhre verbliebenen Wasser gelöst und die Absorption beginnt. Sobald dieselbe beendet, senkt man die stetig unter Verschluss gehaltene Röhre wieder in das Wasser ein und öffnet sie durch Abziehen des Daumens. Im selben Augenblicke dringt so viel Wasser ein, als dem Volumen des absorbirten Gasbestandtheils entspricht und man hat nun nichts weiter zu thun, als die noch vorhandenen Druckverschiedenheiten aufzuheben, indem man die Röhre so weit in die Sperrflüssigkeit einsenkt, dass beide Flüssigkeitsspiegel in gleiches Niveau fallen. Hierauf schreitet man zur Ablesung und verdoppelt, um das Ergebniss in Volumprocenten zu erhalten, die Anzahl der gefundenen Cubikcentimeter.

Fig. 62.

Das Arbeiten mit diesem Apparate ist zwar sehr einfach, aber das Einbringen des Absorptionsmittels mit den Fingern hat seine Unannehmlichkeiten, wie denn auch die Richtigkeit der erhaltenen Resultate dadurch beeinträchtigt wird, dass man genöthigt ist, die Röhre direct mit den Händen anzufassen. Eine locale Erwärmung derselben ist infolge dessen nicht zu vermeiden und diese kann leicht zu einer erheblichen Veränderung des Gasvolumens während des Versuchs führen.

Diese Mängel sowohl, wie auch die Zerbrechlichkeit der Stammer'schen Röhre haben Veranlassung zur Construction einiger anderer Gasbüretten gegeben, die ebenfalls zunächst für die Untersuchung der Saturationsgase bestimmt worden sind und welche nicht allein grössere Beständigkeit besitzen, sondern auch die Anwendung flüssiger Absorptionsmittel gestatten.

Fig. 63.

Unter diesen ist zuvörderst zu erwähnen die Gasbürette von F. Kroupa [1]), welche in Fig. 63 abgebildet ist. Dieselbe hat drei durch Glashähne verschliessbare Rohransätze *a*, *b*, *c* und fasst vom Hahnschlüssel *a* bis zum Hahnschlüssel *c* genau 50 cc. Der Nullpunkt liegt bei *c*, die Theilung erstreckt sich bis auf $^2/_{10}$ Cubikcentimeter. Die Rohrverlängerung des Hahnes *c* mündet am Boden eines kleinen Glaskolbens aus, welcher zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit dient; die Verbindung wird durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen vermittelt, dessen zweite Oeffnung ein kurzes mit Kautschukschlauch und Quetschhahn *d* verschliessbares Schenkelrohr trägt. Ueber das seitlich angeschmolzene Hahnrohr *b* wird ein längerer Kautschukschlauch geschoben, welcher die Zuleitung des zu untersuchenden Gases gestattet.

[1]) F. Kroupa, Organ f. Rübenzuckerindustrie, 1875, 222; Dingl. pol. J., 218, 447. — Bezugsquelle: Blaha und Kappus, Handlung chem. Apparate in Prag.

Die Bürette wird an der Untersuchungstation bleibend aufgestellt, derart, dass man sie in der Mitte mit einem Ring umfasst, der in einen in die Wand eingeschraubten eisernen Halter endigt. Dieser Halter ist mit einer Kurbeldrehung versehen, die eine Bewegung der Bürette in einer verticalen Ebene gestattet.

Um die Bürette mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen, lässt man dieses durch den Hahn *b* zuströmen und öffnet gleichzeitig *a*, damit die Luft entweichen kann. Sobald letztere vollkommen verdrängt ist, schliesst man erst *a* und hierauf auch *b* ab, lüftet hierauf *a* einen Augenblick, um den etwa vorhandenen Ueberdruck zu beseitigen und beginnt sodann die Absorption. Diese vollzieht sich leicht, wenn man den Hahn *c* und gleichzeitig den Quetschhahn *d* öffnet. Die Flüssigkeit dringt dann durch *c* in die Bürette ein und ihr Aufsteigen lässt sich beschleunigen, indem man die im Kölbchen enthaltene Luft durchBlasen mit dem Munde etwas comprimirt. Sobald einige Cubikcentimeter Flüssigkeit sich in der Bürette befinden, schliesst man die Hähne ab und bringt durch Drehung der Bürette in der Kurbel Schüttelbewegung hervor. Nach abermaliger Verticalstellung des Apparates öffnet man *c* und *d* aufs Neue, wobei eine weitere Quantität Flüssigkeit eindringt, die wiederum mit dem Gase durchgeschüttelt wird. In gleichem Wechsel fährt man fort, bis keine Absorption mehr bemerkbar ist, liest hierauf den Flüssigkeitsstand in der Bürette ab und erfährt durch Verdoppelung der eingetretenen Cubikcentimeter Flüssigkeit die absorbirte Gasmenge in Volumprocenten.

F. Kroupa sagt selbst, dass diese Methode der absorptiometrischen Gasuntersuchung nicht theoretisch richtig sei, indem Temperatur, Barometerstand und Tension des Wasserdampfes bei derselben ausser Berücksichtigung blieben. Ein weit grösserer Mangel derselben dürfte indessen darin bestehen, dass das in der Bürette verbliebene Gas die durch die eingetretene Absorption emporgesaugte Flüssigkeitssäule zu tragen hat und dadurch eine beträchtliche Verdünnung erleiden muss. Die Resultate können unter solchen Verhältnissen nicht richtig ausfallen und es ist wohl ein Zufall, wenn bei Controlversuchen, welche Kohlrausch mit dieser Bürette anstellte, Zahlen erhalten wurden, welche von der Wirklichkeit nur um 0,1 Proc. abwichen.

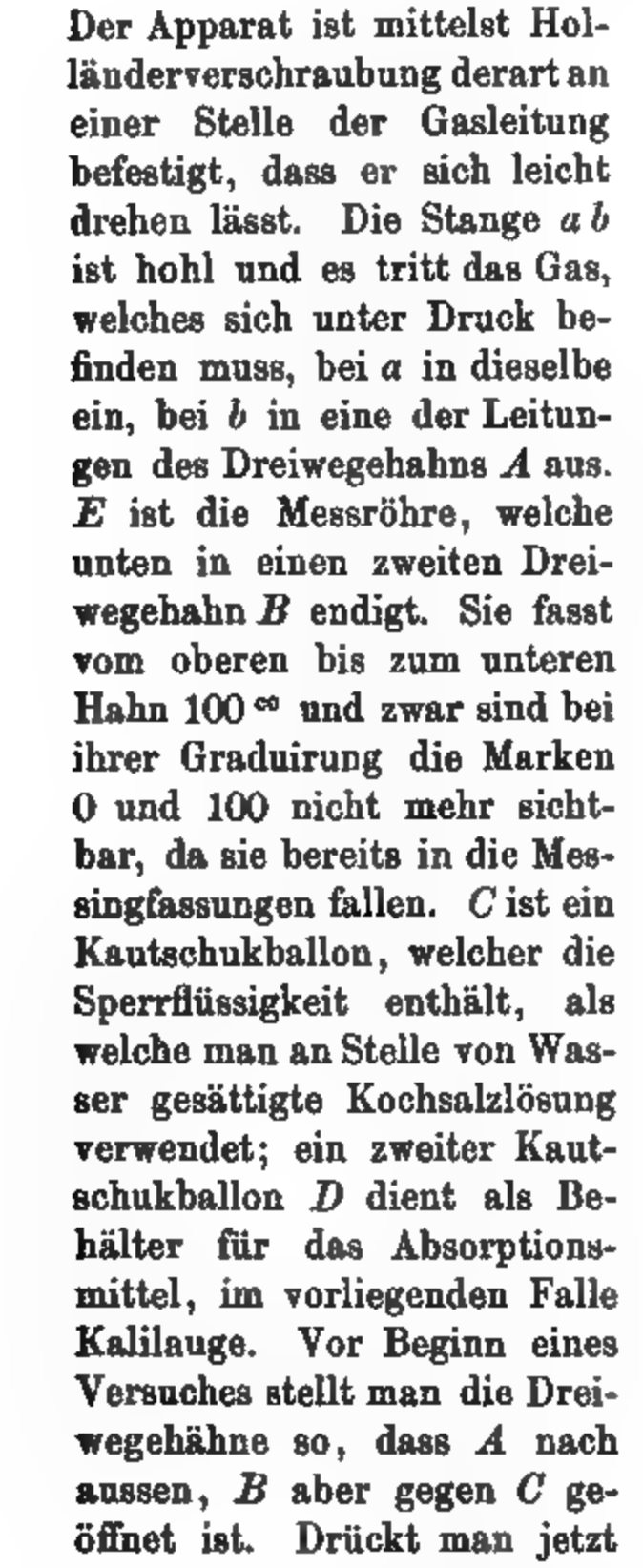
An demselben Constructionsfehler leidet die Gasbürette von O. Kohlrausch [1]) (Fig. 64), welche ebenfalls den Zweck

---

[1]) O. Kohlrausch, Org. f. Rübenzuck.-Ind., 1875, 222; Dingl. pol. J., 218. 448.

hat, den Kohlensäuregehalt der Saturationsgase zu bestimmen.

Fig. 64.



Der Apparat ist mittelst Holländerverschraubung derart an einer Stelle der Gasleitung befestigt, dass er sich leicht drehen lässt. Die Stange *a b* ist hohl und es tritt das Gas, welches sich unter Druck befinden muss, bei *a* in dieselbe ein, bei *b* in eine der Leitungen des Dreiwegehahns *A* aus. *E* ist die Messröhre, welche unten in einen zweiten Dreiwegehahn *B* endigt. Sie fasst vom oberen bis zum unteren Hahn 100 cc und zwar sind bei ihrer Graduirung die Marken 0 und 100 nicht mehr sichtbar, da sie bereits in die Messingfassungen fallen. *C* ist ein Kautschukballon, welcher die Sperrflüssigkeit enthält, als welche man an Stelle von Wasser gesättigte Kochsalzlösung verwendet; ein zweiter Kautschukballon *D* dient als Behälter für das Absorptionsmittel, im vorliegenden Falle Kalilauge. Vor Beginn eines Versuches stellt man die Dreiwegehähne so, dass *A* nach aussen, *B* aber gegen *C* geöffnet ist. Drückt man jetzt den Ballon *C* mit der Hand zusammen, so füllt sich die Messröhre *E* mit Chlornatriumlösung. Man stellt hierauf den Hahn *A* so, dass die Communication zwischen der Gasleitung und der äusseren Luft hergestellt wird, lässt das Gas kurze Zeit ins Freie ausströmen und bewirkt durch abermals veränderte Hahnstellung den Uebertritt desselben in die Messröhre, wobei die Chlornatriumlösung in den Kautschukbeutel *C* zurückfliesst.

Da das in solcher Weise abgesperrte Gas unter dem in der

Gasleitung herrschenden Druck steht, so hat man den Hahn *A* vor Beginn der Absorption einen Augenblick nach aussen zu öffnen; hierauf wird durch geeignete Stellung des Hahnes *B* die Communication zwischen *E* und *D* hergestellt, der mit Kalilauge gefüllte Ballon mit der Hand zusammengedrückt und auf diese Weise Absorptionsflüssigkeit in die Messröhre gepresst. Man stellt nun letztere durch Drehen im Holländerverschluss wagerecht, so dass die Flüssigkeit ihrer Wandung entlang fliesst. Die Absorption erfolgt sehr rasch, Kalilauge wird in die Messröhre nachgezogen und der Ballon durch den äusseren Luftdruck zusammengedrückt. Mehr als zweimaliges Heben ist nicht nöthig, um alle Kohlensäure zur Absorption zu bringen. Nach beendetem Versuch und erfolgter Ablesung öffnet man den Hahn *A* nach aussen und lässt die Kalilauge in den Ballon *D* zurückfliessen.

Nach Kohlrausch wird durch die Anwendung der Kautschukballons und die Vermeidung eines jeden gläsernen Zwischengefässes der Vortheil erreicht, dass die Flüssigkeitssäule in der Messröhre stets nur unter dem Atmosphärendruck steht, so lange man die Ballons nicht zusammenpresst. Es ist hiergegen zu erinnern, dass das in der Messröhre befindliche Gas eine Verdünnung erleidet, in dem Maasse, bis ihr Druck so weit unter denjenigen der atmosphärischen Luft herabgebracht ist, dass die emporgestiegene Flüssigkeitssäule getragen wird. Die Ablesungen könnten aber nur richtig ausfallen, wenn man diese Flüssigkeitssäule durch eine zweite, gleichhohe balancirte.

Zur Ausführung technischer Gasuntersuchungen verschiedener Art hat sich der Verfasser einer Gasbürette in Gestalt einer communicirenden Röhre bedient [1]), welche in vielen Etablissements Eingang gefunden hat. Die beiden Schenkel dieser Röhre *A* und *B* (Fig. 65) bilden nicht ein einziges Stück, sondern sind, um die Zerbrechlichkeit des Apparates zu vermindern, an der Krümmungsstelle durch ein Stück Kautschukrohr verbunden. Sehr empfehlenswerth ist es, diesem Kautschukrohr T-Gestalt zu geben und den nach unten abzweigenden Ansatz durch Quetschhahn zu schliessen; hierdurch wird die Reinigung der Röhren ungemein erleichtert; man braucht sie während dieser nicht aus dem Stativ zu nehmen, sondern führt

---

[1]) Cl. Winkler, Journ. f. pract. Chem., N. F., 6, 203; Ztschr. f. analyt. Chem., 12, 74 u. 191.

die Spülflüssigkeit einfach oben ein und durch das geöffnete T-Rohr unten ab. Damit hierbei, wie überhaupt beim Arbeiten mit diesem Apparate, der Tisch nicht beschmutzt werde, stellt man das Stativ auf einen Holzuntersatz mit Bleiverkleidung *C*, welcher nach der Mitte hin sanft trichterförmig abfällt und dort eine Oeffnung hat, in welche ein bleiernes Abfallrohr *f* eingelöthet ist.

Fig. 65.

Von den beiden Röhren dient *A* als Mess- und Absorptionsröhre. Dieselbe kann durch zwei schwach gefettete Glashähne, *a* und *b*, luftdicht abgeschlossen werden. Der Inhalt des abgeschlossenen Theils beträgt ungefähr 100 cc und wird ein- für allemal genau gemessen und durch Einätzung auf der Röhre verzeichnet. Die Röhre selbst ist von Hahnschlüssel zu Hahnschlüssel in Cubikcentimeter und deren Decimalen ($^1/_5$ cc) getheilt und zwar erstreckt sich diese Theilung auch auf die in der Nähe der Hähne befindlichen Röhrenverjüngungen. Hat der Apparat den speciellen Zweck, zur volumetrischen Bestimmung von Gasbestandtheilen zu dienen, die in untergeordneter Menge in einem Gasgemisch auftreten, so muss zwar der Fassungsraum der Messröhre genau bekannt sein, aber die Theilung braucht sich nicht auf die gesammte Rohrlänge zu erstrecken; dagegen empfiehlt es sich, den unteren, dem Hahne *a* zunächst liegenden

Röhrentheil fortgesetzt zu verjüngen und ihn dann um so sorgfältiger und bis auf $^1/_{20}$ cc zu graduiren.

Die Messröhre dient zur Aufnahme des Gases, welches untersucht werden soll und wird damit gefüllt, indem man dieses bei geöffneten Hähnen so lange durchsaugt, bis man sicher ist, alle Luft verdrängt zu haben, worauf zuerst der die Communication mit dem Aspirator vermittelnde und sodann der entgegengesetzte Hahn geschlossen wird. Ward dagegen die Füllung der Röhre nicht durch Ansaugen bewerkstelligt, sondern erfolgte sie durch Zuleiten des Gases aus einem Entwicklungsapparate oder einem Gasometer, also unter dem Druck einer Flüssigkeitssäule, so schliesst man ebenfalls den Abzugshahn der Messröhre zuerst, den Zuleitungshahn zuletzt, beseitigt aber den Ueberdruck durch momentanes Oeffnen des einen Hahns und stellt auf solche Weise das Gleichgewicht mit der äusseren Luft her. Man hat ferner darauf zu achten, dass das zur Untersuchung gelangende Gas mit Wasserdampf gesättigt sei. Deshalb empfiehlt es sich, dasselbe vor dem Einführen in die Messröhre durch einen feuchten Baumwollenbausch passiren zu lassen.

Wenn die Messröhre *A* unter Beobachtung dieser Regeln gefüllt worden ist, wozu in den meisten Fällen die Zeitdauer von kaum einer Minute genügen wird, so kann die Bestimmung eines absorbirbaren Gasbestandtheils beginnen. Zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit dient der Röhrenschenkel *B*, den man, je nach Erforderniss, enger oder weiter wählen kann, wie denn derselbe jedem Apparate in zwei verschiedenen Calibern beigegeben ist. Beim Eingiessen der Absorptionsflüssigkeit in die Röhre *B* bildet sich unterhalb des an der Messröhre befindlichen Hahnes *a* eine Einsackung von Luft, welche zunächst entfernt werden muss. Zu diesem Zwecke ist gedachter Hahn mit zwei Durchbohrungen versehen; die eine ist eine gewöhnliche Querdurchbohrung und vermittelt die Communication beider Röhrenschenkel, die zweite geht in der Richtung des Hahnschlüssels, welcher in eine Röhrenspitze ausläuft, die ihrerseits wieder durch ein Stück Kautschukschlauch und einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann.[1]) Auf diese Weise ist es möglich, die eingesackte Luft durch die Längsbohrung des Hahnes *a* austreten zu lassen und, wenn dies geschehen, die nachdrängende Flüssigkeit durch Schliessen des Quetschhahnes am Ausfluss zu hindern. Ausser-

[1]) Vergl. Anleit. z. chem. Untersuch. d. Industrie-Gase, I. Abth., 23.

dem gestattet diese Hahnconstruction auch, die Messröhre direct mit der äusseren Luft in Verbindung zu setzen.

Sobald die eingeschlossene Luft entfernt ist, werden Gas und Flüssigkeit nur noch durch den Hahnschlüssel *a* getrennt und durch eine Drehung desselben um 90 ° ist die Communication zwischen den beiden Röhrenschenkeln hergestellt. Sogleich beginnt die Absorption und das Aufsteigen der Flüssigkeit in der Messröhre; letzteres lässt sich nach Ad. F. Weinhold [1]) dadurch ausserordentlich beschleunigen, dass man auf die Röhre *B* einen durchbohrten Kautschukstopfen mit Glasrohr und Kautschukschlauch *e* aufsetzt und durch letzteren mit dem Munde Luft einbläst. Um nun die eingedrungene Flüssigkeit mit dem in *A* befindlichen Gase in innigste Berührung zu bringen, ist das Stativ, welches die Schenkelröhre trägt, so eingerichtet, dass man diese wechselsweise vertical und horizontal stellen kann. Bevor man ihr Horizontalstellung giebt, hat man den Hahn *a* in die frühere abschliessende Stellung zu bringen, weil sonst sehr leicht Gas aus der Röhre austreten kann. Bei der Horizontalstellung der Röhre (Fig. 66) erfolgt nun die Absorption äusserst lebhaft, wie man wahrnimmt, wenn man dem Apparate wieder senkrechte Lage giebt und den Hahn *a* aufs neue öffnet. Sofort dringt ein weiteres Quantum Flüssigkeit mit Beschleunigung, ja mit Heftigkeit in die Messröhre ein. Dieses, die Operation ganz ausserordentlich fördernde Wenden oder Wiegen des Apparates setzt man, unter jedesmaligem Abschliessen des Hahnes *a*, so lange fort, bis kein weiteres Eindringen von Flüssigkeit mehr bemerkt werden kann, wozu in den meisten Fällen eine Zeitdauer von wenigen Minuten erforderlich ist. Ad. F. Weinhold zieht es vor, von Anfang an eine mehr als ausreichende Menge Absorptionsflüssigkeit in die Messröhre zu treiben und dann das Schwenken des Apparates so lange fortzusetzen, dass man vollkommener Absorption sicher sein kann.

Es gilt nun noch, die Flüssigkeit in beiden communicirenden Röhren gleich hoch zu stellen, was man durch den seitlichen Abflusshahn *c* bewerkstelligt, nachdem der Hahn *a* vorher geöffnet worden ist. Neuerdings ist der Hahn *c*, welcher die Zerbrechlichkeit des Apparates beträchtlich vermehrt, entbehrlich geworden, da man den Abfluss der Flüssigkeit auch durch das T-Rohr *d* bewerkstelligen kann. Das nach *A* einge-

[1]) Ad. F. Weinhold, Dingl. pol. J., 219, 414.

tretene Flüssigkeitsvolumen in Cubikcentimetern entspricht demjenigen des absorbirten Gases, und wenn man dasselbe mit 100

Fig. 66.

multiplicirt und durch den Gesammtinhalt der Messröhre dividirt, so erhält man den Gehalt des Gasgemenges an dem zu ermittelnden Gasbestandtheil in Volumprocenten ausgedrückt.

Aus dem Vorstehenden wird ersichtlich, dass man mit Hilfe eines Apparates auch nur einen Gasbestandtheil, oder die Summe mehrerer, durch die gleiche Flüssigkeit absorbirbarer, auf einmal

zu bestimmen vermag. Handelt es sich um die Ausführung einer ganzen Analyse, so wendet man zweckmässig eben so viele Apparate an, als man Bestimmungen zu machen hat. Man koppelt dieselben durch Kautschukschläuche an einander, saugt sie gemeinsam voll und hat nun eine der Zahl der Apparate entsprechende Anzahl genau bestimmter Gasvolumina dicht abgeschlossen zur Verfügung, welche unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen und mit Wasserdampf gesättigt zur Absperrung gelangten, so dass, da es sich nur um Feststellung der Volumverhältnisse handelt, die üblichen Correctionen entbehrlich werden. Die Bestimmungen selbst nehmen so wenig Zeit in Anspruch, dass man während derselben keine Veränderung des Gasvolumens zu befürchten hat, nur muss man Sorge tragen, dass die verschiedenen Absorptionsflüssigkeiten gleichen Temperaturgrad besitzen, was sich einfach durch deren gemeinsame Aufbewahrung in einem und demselben Raume erreichen lässt. In dem vorgeschriebenen häufigen Wenden des Apparates hat man übrigens ein Ausgleichsmittel für die Temperatur, welches die Anbringung eines äusseren Wassermantels entbehrlich macht.

Da in jedem der zusammengekoppelten Apparate ein anderer Gasbestandtheil bestimmt wird, so wird ein jeder auch eine andere Absorptionsflüssigkeit enthalten müssen. So absorbirt man z. B. in dem einen Kohlensäure durch Kalilauge, in einem zweiten Sauerstoff mittelst alkalischen Pyrogallols, in einem dritten Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung. Werden zwei verschiedene Gase gleichzeitig von ein und derselben Absorptionsflüssigkeit aufgenommen, so muss man das eine vor dem Einfüllen der Gasprobe in die Messröhre entfernen. So werden z. B. Sauerstoff, wie auch Kohlenoxyd von Kupferchlorürlösung aufgenommen, die Bestimmung letztgenannten Gases neben Sauerstoff würde also nicht ohne Weiteres möglich sein. Sie lässt sich aber erreichen, wenn man das fragliche Gas, bevor man es in den Messapparat bringt, ein mit Pyrogallussäure und Kalilauge gefülltes Waschgefäss passiren lässt, in welchem der Sauerstoff allein zurückgehalten wird und wenn man dann erst die Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür vornimmt. Die Sauerstoffbestimmung erfolgt unter Anwendung des ursprünglichen Gases gesondert in einem anderen Apparate. Statt ein Waschgefäss, z. B. einen Kaliapparat, einzuschalten, kann man nach Ad. F. Weinhold die Entfernung des einen Gasbestandtheils zweckmässiger in einer Absorptionsflasche vornehmen und

hierauf den verbleibenden Gasrest in die Messröhre einer Bürette umfüllen, in welcher dann der zweite Gasbestandtheil absorptiometrisch bestimmt und von einem dritten, überhaupt nicht absorbirbaren getrennt wird. Angenommen, man wolle ein Verbrennungsgas, aus Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff, der Analyse unterwerfen. Man braucht hierzu drei Gasbüretten. Die erste füllt man mit dem ursprünglichen Gase und absorbirt die vorhandene Kohlensäure durch Kalilauge; in der zweiten, ebenfalls mit dem ursprünglichen Gase gefüllten Bürette erfolgt die Absorption von Kohlensäure und Sauerstoff durch alkalisches Pyrogallol, die dritte dient zur Aufnahme einer von Kohlensäure und Sauerstoff befreiten Gasprobe, welche also nur noch Kohlenoxyd und Stickstoff enthalten würde und durch Behandlung dieser mit Kupferchlorürlösung wird es möglich, sowohl das absorbirbare Kohlenoxyd, wie den als Rest verbleibenden nicht absorbirbaren Stickstoff volumetrisch zu bestimmen.

Die vorherige Entfernung des einen oder des anderen Gasbestandtheils, wie z. B. im vorliegenden Falle diejenige von Kohlensäure und Sauerstoff, bewerkstelligt Ad. F. Weinhold in folgender Weise:

Eine Flasche von ca. 500 ^{cc} Inhalt, ganz so armirt, wie die auf S. 15 beschriebene, aber nicht mit horizontal umgebogenem, sondern mit verticalem Wasserrohr versehen, füllt man mit dem zu untersuchenden Gase, setzt dann auf das kurze Schlauchstück des Wasserrohrs einen Trichter von etwa 5^{cm} Durchmesser, dessen Hals man durch Ausziehen verengt hat, öffnet auf einen Augenblick den Quetschhahn, um einen etwaigen Ueberdruck des Gases in der Absorptionsflasche zu beseitigen, und füllt dann den Trichter etwa zur Hälfte mit einer Lösung von 1 G. Pyrogallussäure in 30 ^{cc} Kalilauge. Wenn man jetzt den Quetschhahn unterhalb des Fülltrichters wieder öffnet, so fliessen einige Cubikcentimeter der Pyrogallussäurelösung in Folge des hydrostatischen Drucks in die Absorptionsflasche; man schliesst den Quetschhahn wieder und schwenkt die Pyrogallussäurelösung in der Absorptionsflasche etwas um; durch die schleunig eintretende Absorption von Sauerstoff und Kohlensäure entsteht in wenig Secunden in der Flasche ein so beträchtlicher Unterdruck, dass der in den Fülltrichter gegossene Rest der 30 ^{cc} Flüssigkeit rasch in die Flasche getrieben wird, wenn man den Quetschhahn öffnet.

Dieses Oeffnen muss deshalb sehr vorsichtig geschehen und der Quetschhahn muss geschlossen werden, wenn sich eben noch ein paar Tropfen Flüssigkeit über ihm befinden, damit keine atmosphärische Luft in die Absorptionsflasche gelangt. Schwenkt man nun die Flasche mit der Pyrogallussäurelösung fünf Minuten lang gehörig um, so ist aller Sauerstoff und alle Kohlensäure absorbirt und man kann das übriggebliebene Gemenge von Stickstoff und Kohlenoxyd durch Zuleiten von Wasser in die Flasche in die Gasbürette umfüllen und dort die Absorption des Kohlenoxyds vornehmen.

In den meisten Fällen würde nun aber auch schon das Volumen des in der Sauerstoffbestimmungs-Bürette verbliebenen Gemenges von Kohlenoxyd und Stickstoff zur hinterherigen Bestimmung dieses Gases ausreichen, wenn man im Stande wäre, es in eine andere Messröhre zu transportiren, und man hätte dann den Vortheil, unbeschadet der Richtigkeit des Ausfalls, die Anwendung der Absorptionsflasche umgehen zu können. Es lässt sich dies durch eine kleine Abänderung in der Construction der Messröhren erreichen, welche man in diesem Falle nicht allein unten, sondern auch oben mit Dreiwegehahn versehen und ausserdem von verschiedenem Caliber anwenden muss. Man denke sich zwei Gasbüretten *A* und *B*, beide mit doppelten Dreiwegehähnen versehen. Die Bürette *A* fasst 100 cc und in ihr wird die Absorption des Sauerstoffs vorgenommen; die Bürette *B* hat nur 50 cc Fassungsraum und soll zur Bestimmung des Kohlenoxyds dienen. Nach beendeter Sauerstoffbestimmung verbindet man die Schlüssel der oberen Dreiwegehähne beider Büretten durch einen Kautschukschlauch und füllt sowohl die Bürette *B*, wie auch die verbindende Rohrleitung vollkommen mit Wasser, was in Folge der Hahnconstruction leicht ausführbar ist. Man ist nun im Stande, den Gasinhalt von *A* nach *B* hinüberzudrängen, ohne dass eine Spur Luft zuzutreten vermag, indem man in *A* die Flüssigkeit aufsteigen, aus *B* das Wasser durch den unteren Dreiwegehahn abfliessen lässt. Sollte das disponible Gasvolumen nicht zur vollkommenen Füllung von *B* ausreichen, also ein Rest von Wasser in der Messröhre verbleiben, so kann man zunächst das übergetretene Gas messen und sodann das in der Röhre stehende Wasser durch den Rohransatz des unteren Dreiwegehahns mit dem Munde absaugen, wobei das Gas eine Verdünnung erleidet, die bei der darauf folgenden Absorption

das Eindringen der Flüssigkeit nur befördert, bei geschickter Ausführung aber mit keinem Gasverlust verbunden ist. [1])

Ausser den bereits erwähnten, hat der vorstehend beschriebene Apparat von mehreren Seiten Abänderungen erfahren, deren hier noch gedacht werden möge. Ad. F. Weinhold (a. a. O.) hat denselben mit einem vereinfachten, sehr zweckmässigen Stativ versehen, welches den Vortheil gewährt, die Bürette nach beiden Seiten hin wenden zu können. Es besteht aus einer um einen Zapfen drehbaren Eisenschiene, welche für gewöhnlich dadurch in senkrechter Stellung gehalten wird, dass sich ihr unteres, in eine stumpfe Spitze auslaufendes Ende in das Loch einer Feder einsetzt. Zwei an dieser Schiene angebrachte doppelarmige Querträger halten das Röhrenpaar fest.

Fr. Mohr [2]) suchte die Anbringung der zerbrechlichen und theuren Glashähne durch die Einschaltung von Quetschhähnen zu umgehen. Gleiches hatte auch der Verf. früher versucht [3]), indem er Messröhre und Füllröhre durch ein ⊢förmiges Glas- oder Kautschukrohr verband und dessen drei Enden durch Quetschhähne abschloss. Aber diese Einrichtung erwies sich als unzureichend, eine vollkommen genaue Abmessung des Gases war nicht möglich, die Schlauchverbindungen wurden beim Arbeiten mit alkalischen Laugen so schlüpfrig, dass sie leicht abrutschten und bei lebhaften Absorptionen kam es vor, dass sich die Quetschhähne nicht, oder nur schwierig wieder öffnen liessen, weil die Wandungen des Kautschukschlauches unter dem Einfluss des atmosphärischen Drucks fest aneinander gepresst blieben. Diese Erfahrungen waren es, welche die Anbringung

---

[1]) Bezugsquelle für vorstehend beschriebene Apparate: Franz Hugershoff, Leipzig, Schillerstrasse 3. — Preise:

a) Gasbürette zu 100 cc, cplt. in eisernem Stativ, mit zwei Füllröhren von verschiedener Weite, mit seitlichem Glashahn an letzteren und T-Verbindung aus Kautschuk, 48 Mark; Messröhre allein 19 Mark.

b) Dieselbe ohne Glashahn am Füllrohr 40 Mark.

c) Dieselbe mit nach unten verjüngter, im engeren Theile in $^1/_{20}$ cc getheilter Messröhre 42 Mark; Messröhre allein 21 Mark.

d) Dieselbe, wie b ausgestattet, aber mit zwei Dreiwegehähnen, 46 Mark; Messröhre allein 24 Mark.

e) Dieselbe, wie b ausgestattet, zu 50 cc Inhalt, 34 Mark; Messröhre allein 14 Mark.

[2]) Fr. Mohr, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 12, 290; Lehrb. d. Titrirmethode, Braunschweig 1874, IV. Aufl., 727.

[3]) Cl. Winkler, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 13, 16.

von Glashähnen erforderlich machten, und so schwierig und kostspielig auch im Anfang die Herstellung insbesondere des Dreiwegehahns war, jetzt sind diese Schwierigkeiten längst überwunden.

Fig. 67.

Bei häufig wiederkehrenden Untersuchungen derselben Art, welche die fortgesetzte Anwendung des gleichen Absorptionsmittels fordern, ist es empfehlenswerth, die Füllröhre gänzlich

abzuwerfen und an ihre Stelle ein grösseres Aufbewahrungsgefäss für die Flüssigkeit zu setzen. Der Apparat erhält dann die in Fig. 67 abgebildete Gestaltung. *A* ist die in ein einfaches Stativ mit drehbarer Kurbel eingeklemmte Messröhre mit dem Dreiwegehahn *a* und dem einfachen Hahn *b*; die Flasche *B* enthält die Absorptionsflüssigkeit. Man giebt derselben genügend hohen Stand, indem man sie auf das Holzstativ *D* setzt und verbindet ihre untere Tubulatur durch den Kautschukschlauch *d* mit der Messröhre *A*. Der am oberen Tubulus angebrachte Rohransatz *e* trägt ebenfalls einen Kautschukschlauch, durch den man Luft einblasen kann, um beim Beginn der Absorption die Flüssigkeit rascher in der Messröhre emporzutreiben. Das Wenden der letzteren lässt sich leicht bewerkstelligen, indem man sie oberhalb des Hahnes *b* mit den Fingern fasst und ihr abwechselnd Horizontal- und Verticalstellung giebt, wobei der verbindende Schlauch nicht im Mindesten stört. Ist die Absorption beendet, so öffnet man den Hahn *a*, um die Communication zwischen *A* und *B* herzustellen, nimmt die Flasche *B* vom Stativ herab, hält sie dicht neben die Messröhre und zwar in der Höhe, dass beide Flüssigkeitsspiegel in eine Linie fallen, und liest ab. Senkt man hierauf die Flasche, so fliesst die Flüssigkeit aus der Messröhre in dieselbe zurück. Die Reinigung der Messröhre lässt sich, ohne dass man diese dabei aus dem Stativ zu nehmen braucht, sehr leicht bewerkstelligen, indem man durch den Hahn *b* Wasser ein- und durch die Längsbohrung des Hahns *a* wieder ausfliessen lässt und der Apparat ist hierauf zu einer neuen Bestimmung fertig.

Eine Gasbürette anderer Construction ist die von F. M. Raoult [1]) angegebene. Diese Bürette (Fig. 68) ist an beiden Enden durch einfache Glashähne, *a* und *b*, abgeschlossen und mündet oben in einen cylindrischen Trichter, unten in eine Ausflussspitze. Sie ist ihrer Hauptlänge nach in hundert gleiche Theile getheilt und zwar so, dass der Nullpunkt am Schlüssel des oberen Hahnes *a* liegt; zwischen dem Theilstriche 100 und dem unteren Hahne *b* bleibt die Röhre auf etwa 30 mm Länge ungetheilt. Die Dimensionen der Bürette können je nach Bedürfniss variiren, auf jeden Fall aber ist es wesentlich, dass die Rohrverjüngung, welche die Bürette mit dem Trichter in Ver-

[1]) F. M. Raoult, Compt. rendus, 1876, 844; Journ. f. Gasbeleucht., 1876, 509; J. Post, Zeitschr. f. d. chem. Grossgewerbe, 1. Jahrg., 60.

bindung setzt, einen inneren Durchmesser von 5 bis 6 mm habe und dass andererseits die untere Ausflussspitze nahezu Haarweite habe. In der Mitte wird die Bürette mit einem Kork umschlossen, an welchem man sie anfasst und so Erwärmung derselben durch die Finger vermeidet.

Fig. 68.

Nachdem die Bürette mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt worden ist, taucht man sie mit dem Hahn *b* in Wasser, nach Befinden auch in Quecksilber, öffnet denselben und lässt die Flüssigkeit genau bis zum Theilstrich 100 eintreten. Da das Gas hierdurch eine Compression erfährt, so muss man jetzt den Hahn *a* auf einen Augenblick öffnen, um den Ueberschuss entweichen zu lassen und in der Bürette atmosphärischen Druck herzustellen. Will man nun einen Gasbestandtheil absorbiren, so klemmt man die Bürette vertical in ein Stativ, giesst die anzuwendende Absorptionsflüssigkeit in den cylindrischen Trichteraufsatz, schiebt über die Ausflussspitze einen Kautschukschlauch, öffnet den Hahn *b* und saugt die in der Röhre stehende Flüssigkeit vorsichtig mit dem Munde aus, worauf man den Hahn, bevor noch die letzten Tropfen abgeflossen sind, wieder schliesst. Das Gas in der Bürette hat auf diese Weise eine Verdünnung erlitten, und wenn man nun den Hahn *a* öffnet, so dringt durch diesen ein Theil der Absorptionsflüssigkeit ein. Um die Absorption zu beschleunigen, nimmt man die Bürette aus dem Stativ, indem man sie an dem angebrachten Korkring fasst, verstopft den Trichter und schüttelt kräftig um. Hierauf giebt man ihr aufs Neue verticale Stellung, lässt durch *a* abermals Flüssigkeit einlaufen, schüttelt wieder und fährt so fort, bis die Absorption beendet ist.

Nunmehr schreitet man zum Auswaschen der Bürette. Zu dem Ende stellt man sie senkrecht über ein Gefäss, giesst Wasser in den Trichteraufsatz und öffnet den oberen Hahn *a*. Eine grössere oder kleinere Menge Wasser dringt ein und rieselt an den Rohrwänden hinab. Sobald das Rinnen aufhört, öffnet man auch den unteren Hahn und es erfolgt nun eine Verdrängung der in der Bürette enthaltenen Absorptionsflüssigkeit durch das von oben nachfliessende Wasser, ohne dass dabei auch nur eine Gasblase verloren geht, oder Luft einzudringen vermag. Selbst-

verständlich hat man dafür Sorge zu tragen, dass der Trichter stets genügend mit Wasser gefüllt erhalten werde und zwar muss dieses Wasser die Temperatur des Arbeitsraumes haben. Ist die Waschung beendet, so schliesst man erst *b* und dann *a*. An Stelle der früheren Absorptionsflüssigkeit befindet sich jetzt reines Wasser.

Wollte man jetzt schon die Ablesung vornehmen, so würde dieselbe nicht richtig ausfallen, denn der Gasinhalt der Bürette steht unter dem Ueberdruck, welchen die im Trichter befindliche Flüssigkeitssäule ausübt, und demgemäss ist auch zu viel Wasser in die Röhre eingedrungen. Dieser Ueberschuss muss vor der Ablesung entfernt und das Gas auf Atmosphärendruck gebracht werden. Diess lässt sich leicht dadurch bewerkstelligen, dass man die Bürette in nahezu horizontale Lage bringt, jedoch mit so viel Neigung nach dem Hahne *a*, dass dieser von der inneren Flüssigkeit eben noch berührt wird. Oeffnet man nun diesen Hahn mit Vorsicht, so drängt der innere Gasdruck so viel Wasser aus der Bürette, dass die frühere Spannung aufgehoben wird. Darauf schliesst man *a* wieder, bringt die Bürette in verticale Stellung und liest den Flüssigkeitsstand ab.

Wenn man nun das eingedrungene Wasser in der früher geschilderten Weise wieder absaugt, so kann man unter Anwendung eines anderen Absorptionsmittels einen zweiten und später in gleicher Weise wohl auch einen dritten und vierten Gasbestandtheil bestimmen und somit das ursprüngliche Gasvolumen einer vollständigen Analyse unterwerfen. Gilt es bei fortgeschrittener Untersuchung, ein verhältnissmässig grosses Wasserquantum abzusaugen, so würde man diess mit dem Munde kaum bewerkstelligen, dafür aber eine kräftigere Saugvorrichtung, z. B. eine Wasserluftpumpe, in Anwendung bringen können. F. M. Raoult hat gleichzeitig mit seinem Apparate und dem Eudiometer von Regnault Bestimmungen von Kohlensäure und Sauerstoff ausgeführt und dabei Resultate erhalten, die bis zu $^1/_{3000}$ übereinstimmten.

Die sinnreiche Idee, welche dem Raoult'schen Apparat zu Grunde liegt, ist von H. Bunte in etwas anderer, aber sehr zweckmässiger Weise verwerthet worden. Die Bunte'sche Gasbürettte zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von Gasgemengen[1]) gestattet ebenfalls, dass die zur

---

[1]) H. Bunte, Journ. f. Gasbeleucht., 1877, 447. — Bezugsquelle: J.

Absorption einzelner Gemengtheile des Gases verwendeten Reagentien sich rasch und vollständig ohne Gasverlust aus derselben entfernen lassen, so dass eine fast beliebige Zahl von flüssigen Absorptionsmitteln nach einander zur Einwirkung auf eine Gasprobe gebracht werden kann. Ferner kann das in der Bürette eingeschlossene Gas in einfachster Weise vor und nach jeder Absorption unter gleiche Druckverhältnisse gebracht werden.

Fig. 69.

Die Gasbürette *A* (Fig. 69) besteht aus einem getheilten, oben und unten durch Hähne, *a* und *b*, geschlossenem Glasrohr mit einem Trichteraufsatz. Der Raum zwischen den beiden Hähnen *a* und *b* fasst etwas mehr als 110 cc und ist in Cubikcentimeter und Bruchtheile derselben getheilt. Der Theilstrich 100 befindet sich an der Stelle, wo das enge Rohr unter dem Hahn *a* sich erweitert; einige Centimeter über dem Hahn *b* liegt der Nullpunkt der Theilung. Der Trichteraufsatz trägt eine Marke und fasst bis dorthin etwa 25 cc. Der untere Hahn *b* ist ein einfach durchbohrter Verschlusshahn, *a* dagegen ein Dreiwegehahn von der S. 134 beschriebenen Construction. Da die Bürette vorzüglich für die Untersuchung von Verbrennungsgasen oder Generatorgasen bestimmt ist, bei welchen der nicht absorbirbare Gasrückstand mindestens 60 Proc. ausmacht, so ist der untere Theil derselben, an welchem die Ablesungen erfolgen, verengt, um die Theilstriche wei-

---

Greiner in München; Preis der Bürette in Etui mit Zubehör 20 Mark. Auf Wunsch wird ein passendes Stativ mit Quetschklammer dazu gegeben.

ter auseinander zu rücken. Die Bürette wird durch eine, an einem eisernen Stativ befestigte, federnde Klammer in verticaler Stellung gehalten.

Um das Gas in die Bürette zu füllen, schiebt man einen Kautschukschlauch, der mit der Gasleitung communicirt, über die Spitze des Hahnes *a* und setzt das Innere des Messrohres durch Drehung dieses Hahnes mit der achsialen Bohrung desselben in Verbindung. Man saugt sodann bei geöffnetem Hahn *b* so lange Gas durch die Bürette, bis die vorher eingeschlossene Luft durch das zu untersuchende Gas verdrängt ist, und schliesst die Hähne *a* und *b*. Die Spitze des Hahnschlüssels *a* wird durch ein Stück Kautschukschlauch mit Glasstopfen oder Quetschhahn ebenfalls zum Abschluss gebracht und der Trichter bis zur Marke mit Wasser gefüllt.

Um das unter beliebigem Druck eingeschlossene Gasvolumen auf 100 ^{cc} und unter bekannten Druck zu bringen, drückt man mittelst eines Trichters B durch ein daran schliessendes enges Kautschukrohr in der aus der Abbildung ersichtlichen Anordnung Wasser von unten in die Bürette bis zum Nullpunkt, indem man selbstverständlich Sorge trägt, dass das Kautschukrohr vor der Verbindung mit der Bürette sich vollständig mit Wasser füllt. Setzt man nun, nachdem *b* geschlossen, durch eine Drehung des Hahnes *a* das Innere der Bürette mit dem mit Wasser gefüllten Trichteraufsatz in Verbindung, so entweicht ein Theil des Gases in Blasen, bis der eingeschlossene Rest unter dem Druck der Atmosphäre und einer Wassersäule von einigen Centimetern Höhe steht. Das im Trichteraufsatz befindliche Wasser wird capillar in dem Verbindungsrohr und der Hahnbohrung festgehalten und bleibt über dem in der Bürette eingeschlossenen Gas stehen, ohne dass Wasser eindringen, oder mehr Gas entweichen kann. In derselben Weise kann bei jedem beliebigen Stand der Flüssigkeit im Messgefäss das eingeschlossene Gas unter gleiche Druckverhältnisse (Atmosphärendruck und Wassersäule von einigen Centimetern) gebracht werden. Bei der üblichen Angabe der Versuchsresultate in Procenten des Gesammtvolumens ist eine Correction für den Druck, der vor jeder Ablesung gleich gemacht wird, nicht nöthig.

Zur Ausführung einer absorptiometrischen Analyse muss zunächst Platz für das Absorptionsmittel in der Bürette geschafft werden. Man saugt zu diesem Zweck mittelst der Flasche *C*, deren längeres Rohr durch den Kautschukschlauch *e* mit der

unteren Spitze der Bürette verbunden wird, während man den am kürzeren gebogenen Rohr befindlichen Schlauch *d* in den Mund nimmt, das Wasser bis auf einen geringen Rest aus der Bürette, schliesst den Hahn *b* und nimmt die Flasche *C* ab. Das Absorptionsmittel wird in das Porzellangefäss *D* gegossen und die untere Spitze der Bürette unter den Flüssigkeitsspiegel getaucht; öffnet man nun den Hahn *b* aufs Neue, so wird das flüssige Absorptionsmittel eingesaugt. Die untere Spitze der Bürette ist so eng, dass dieselbe bis an die äusserste Grenze stets mit Flüssigkeit capillar gefüllt bleibt; es gelangt demnach mit dem Absorptionsmittel bei der beschriebenen Manipulation keine Spur Luft in die Bürette.

Nachdem der Hahn *b* wieder geschlossen ist, wird zur Beschleunigung der Absorption die Bürette horizontal gelegt, oder besser geschüttelt. Man fasst sie zu diesem Zweck am Trichteraufsatz, dessen Oeffnung man hierbei mit dem Ballen der Hand verschliesst, und bewegt sie in ihrer Längsrichtung heftig hin und her; jede Erwärmung durch Berührung des Messrohres mit der Hand wird auf diese Weise vermieden.

Um einer vollständigen Absorption des Gemengtheiles durch das angewendete Reagens sicher zu sein, lässt man nach dem Umschütteln in oben beschriebener Weise abermals Absorptionsflüssigkeit eintreten und wiederholt diese Manipulation, bis der Stand der Flüssigkeit im Messrohre constant bleibt. Vor der Ablesung setzt man durch Drehen des Hahnes *a* das Messrohr mit seinem Trichteraufsatz in Communication; es fliesst Wasser ein, bis sich der frühere Druck wieder hergestellt hat; nöthigenfalls wird der Wasserinhalt des Trichteraufsatzes bis zur Marke aufgefüllt, damit die Wassersäule dieselbe bleibe. Die Ablesung ergiebt direct den Procentgehalt des untersuchten Gases an dem absorbirten Gasbestandtheil.

Bei einer Rauchgas-Analyse ist das zuerst angewendete Reagens Kali- oder Natronlauge; die Volumenverminderung ergiebt den Gehalt des Gases an Kohlensäure. Soll der Sauerstoff bestimmt werden, so saugt man in der früher beschriebenen Weise einen Theil der Kalilauge ab und lässt eine concentrirte wässrige Lösung von Pyrogallussäure eintreten. An der entstehenden Braunfärbung der Flüssigkeit wird die Gegenwart des Sauerstoffs sogleich erkannt; man schüttelt die Bürette einige Zeit, bis beim Oeffnen der unter die Absorptionsflüssigkeit getauchten Spitze nichts mehr aufgesogen wird, und lässt schliesslich aus

dem Trichteraufsatz so lange Wasser in das Innere der Bürette treten, bis der frühere Druck wieder hergestellt ist.

Für die Bestimmung des Kohlenoxyds müssen die bisherigen Absorptionsmittel, Kalilauge und Pyrogallussäure, vollkommen entfernt werden. Die Leichtigkeit, mit der diese Aufgabe erfüllt werden kann, macht die vorgeschlagene Gasbürette besonders handlich. Man saugt zu diesem Zwecke das pyrogallussaure Kali mittelst der Flasche *C* bis auf wenige Tropfen ab; öffnet man alsdann den Hahn *a*, so tritt ein kräftiger Wasserstrahl aus dem Trichteraufsatz in das Messrohr und spült die Wände desselben vollständig ab. Man schliesst nun *a* wieder, saugt das Waschwasser in gleicher Weise ab und wiederholt diese Manipulationen mehrere Male, worauf das erste Absorptionsmittel beseitigt ist und man ein anderes, z. B. Kupferchlorürlösung, durch die Spitze der Bürette in diese eintreten lassen kann.

Es gestattet ferner diese Bürette die Einführung und Wiederentfernung von sehr kräftig wirkenden chemischen Agentien, z. B. rauchender Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure, Brom u. a. m., wie solche von Berthelot [1]) bei der Untersuchung des Leuchtgases verwendet worden sind, deren Verdrängung man aber selbstverständlich nicht allemal ohne Weiteres mit Wasser vornehmen kann. So würde z. B. rauchende Schwefelsäure erst durch 66grädige, diese wieder durch 60grädige, letztere durch 50grädige Schwefelsäure verdrängt werden müssen, bevor man das Auswaschen mit Wasser beginnen könnte.

Die beschriebene Bürette gestattet ein sehr bequemes Arbeiten und unterscheidet sich insofern noch vortheilhaft von anderen ähnlichen Apparaten, als die beiden vorhandenen Hähne stets durch Flüssigkeit vollkommen gedichtet sind, ein Gasverlust also fast unmöglich ist.

Eine andere Art von Untersuchungsapparaten, welche sich an die vorbeschriebenen unmittelbar anschliesst, umfasst die Gasbüretten mit gesonderter Absorptionsvorrichtung. Dieselben gewähren den ersteren gegenüber namentlich zwei Vortheile: einmal brauchen dieselben nicht nach jeder Bestimmung gereinigt zu werden und fernerhin gestatten sie eine weit vollkommenere Ausnutzung des Absorptionsmittels.

---

[1]) Berthelot, Comp. rendus, 1876, t. 82, 871 und 927; Dingl. pol. J., 224, 109; Journ. f. Gasbeleucht., 1877, 195.

Ein vorzüglicher Apparat dieser Art ist der von C. Scheibler [1]) construirte, welcher ursprünglich zur Bestimmung der Kohlensäure, und zwar insbesondere der in den Saturationsgasen der Zuckerfabriken enthaltenen Kohlensäure, bestimmt war, aber auch anderweiter Verwendung fähig sein dürfte. Derselbe ist in Fig. 70 abgebildet und seine Construction und Handhabung möge im Nachstehenden des Näheren beschrieben werden.

Fig. 70.

Der Scheibler'sche Apparat besteht aus zwei calibrirten Glasröhren, *nn'* und *rou*, die von einem auf einen Messingboden dicht aufgekitteten Glasgehäuse umgeben sind, welches letztere man vor dem Gebrauch des Apparates mit Wasser füllt, um rasche Temperaturveränderungen zu verhindern. Die eine dieser Röhren *n n'* dient zum Abmessen eines bestimmten Gasvolumens, bildet also die Messröhre; sie hat die Gestalt einer Vollpipette und fasst zwischen den Marken *n* und *n'* genau 100 cc, doch empfiehlt es sich, ihr eine noch weiter gehende Theilung zu geben, so dass man, wenn erforderlich, auch klei-

[1]) C. Scheibler, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie im Zollverein, 16, 644; Dingl. pol. J., 183, 306; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 6, 261; Muspratt's techn. Chemie, bearb. v. B. Kerl u. F. Stohmann, III, 2068.

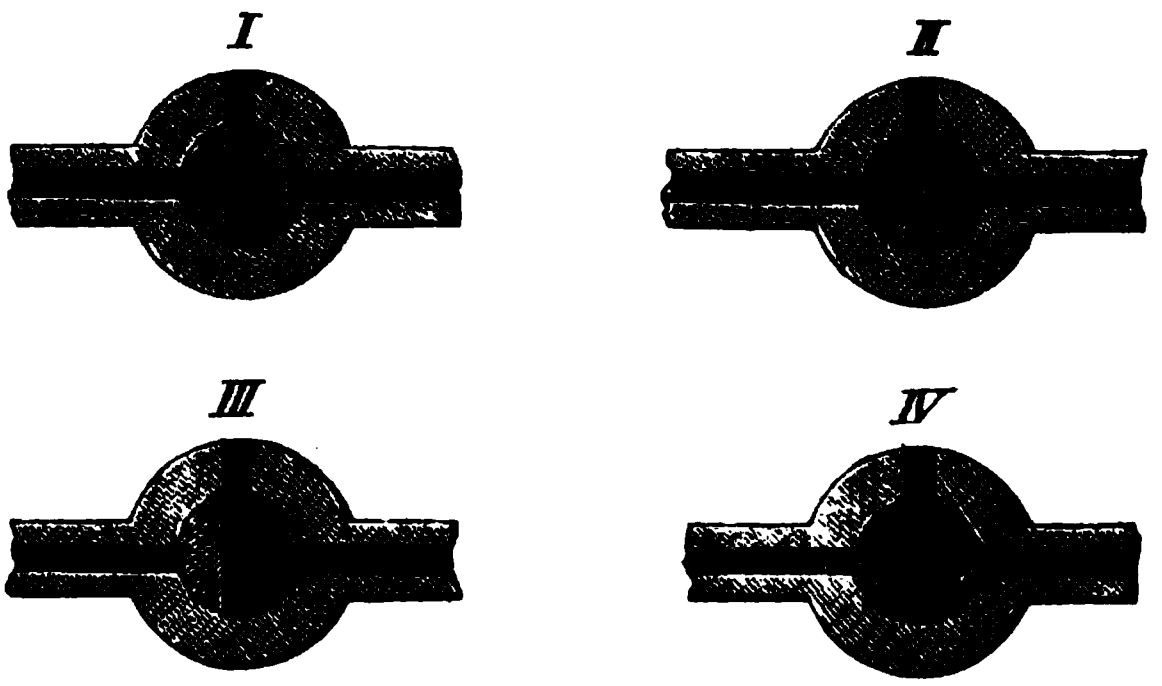
nere Gasvolumina, etwa 50 oder 25 cc abzumessen vermag. Unterhalb der tiefgelegenen Marke *n'* ist eine kugelförmige Erweiterung angeblasen und von da ab läuft die Röhre in ein bis auf den Boden der Flasche *C* reichendes, durch den Quetschhahn *c* abschliessbares Glasrohr aus. Die andere Röhre, *r o u*, ist zweischenklig und endet nach unten ebenfalls in ein gerades Rohr, welches bis auf den Boden der Flasche *B* reicht und in der Mitte den Quetschhahn *d* trägt. Dieses Rohr dient zur Aufnahme der absorbirenden Flüssigkeit, ist also die Absorptionsröhre. Der linke, oben etwas erweiterte Schenkel der Absorptionsröhre ist von *o* an nach aufwärts bis zu dem angesetzten erweiterten Cylinder in 40 cc mit Unterabtheilungen bis zu $^1/_5$ cc getheilt, wobei angenommen ist, dass das Volumen des absorbirten Gasbestandtheils 40 Proc. nie übersteigt. Der rechte Schenkel ist ein gerades ungetheiltes Glasrohr, dessen Flüssigkeitsinhalt als Druckregulator für das im Schenkel *r o* eingeschlossene Gas dient.

Von den beiden zweihalsigen Flaschen, in welche die unteren Abzweigungen der erwähnten Röhren ausmünden, ist *C* mit Wasser, *B* mit der als Absorptionsmittel dienenden Flüssigkeit gefüllt. Früher verwendete Scheibler an Stelle derselben Kautschukbeutel und bewirkte das Emportreiben ihres Inhalts in den entsprechenden Röhren durch directes Zusammenpressen derselben mit der Hand. Jetzt erreicht man den gleichen Zweck bequemer mit Hilfe des Gummiballs *K*, der durch zwei Rohransätze aus Kautschuk mit den Flaschen *C* und *B* in Verbindung steht und ausserdem eine Luftöffnung *l* besitzt. Drückt man diesen elastischen Ballon zusammen und schliesst dabei *l* mit dem Finger, so überträgt sich der Druck durch die Luftcompression auf die Spiegel der in den Woulf'schen Flaschen enthaltenen Flüssigkeiten und letztere lassen sich auf diese Weise leicht in die Mess- und die Absorptionsröhre empordrängen, wenn deren obere Hähne gleichzeitig geöffnet sind.

Diese Hähne, *a* und *b*, befinden sich an einem horizontalen Messingrohre, von welchem zwei kurze messingene Rohrstutzen abzweigen, welche durch Kautschukschlauch mit den Ausgangsenden der Glasröhren *n n'* und *r o u* verbunden werden. Der Hahn *a* ist ein gewöhnlicher Durchlasshahn mit einfacher Bohrung und vermittelt die Verbindung des Apparates mit dem Saugrohr *s*, durch welches man die Gasprobe entnimmt; der Hahn *b* dagegen ist ein Dreiwegehahn, der bei verschiedenen

Stellungen verschiedene Communicationen ermöglicht, wie diess aus Fig. 71 ersichtlich wird. Stellung I bewirkt die Verbindung der Vollpipette *n n'* mit der äusseren Luft, Stellung II diejenige

Fig. 71.



zwischen Vollpipette und Absorptionsrohr *r o u*, während die obere freie Ausgangsöffnung des Hahnes geschlossen bleibt; bei Stellung III steht nur die Absorptionsröhre durch ihren Schenkel *r o*, nicht aber die Messröhre mit der äusseren Luft in Communication und Stellung IV hebt jede Verbindung auf.

Um mit dem Scheibler'schen Apparate eine absorptiometrische Bestimmung auszuführen, giebt man zunächst dem Hahn *b* die Stellung I, öffnet den Quetschhahn *c* und drückt mit Hilfe des Gummiballs *K* das in *C* enthaltene Wasser in der Messröhre *n n'* empor, bis dieselbe genau bis zur Marke gefüllt ist, worauf *c* wieder geschlossen wird. Sodann giebt man dem Hahn *b* die Stellung III und füllt in gleicher Weise die zweischenklige Röhre *r o u* genau bis zur Marke *r* mit der in *B* befindlichen Absorptionsflüssigkeit. Nun erhält der Dreiwegehahn abermals die Stellung I, während man durch Oeffnen von *a* die Communication mit dem Saugrohre *s* vermittelt. Das Gas, welches unter Druck stehen muss, strömt dann durch die obere Oeffnung von *b* frei aus und verdrängt zunächst die in der Rohrleitung stehende Luft; hierauf schliesst man Hahn *b* durch Stellung IV völlig ab und öffnet *c*; das in der Messröhre befindliche Wasser fliesst ab und an seine Stelle tritt das durch *a* zuströmende Gas. Da diesem noch ein Luftrest anhaften könnte, so bläst man es, durch abermaliges Empordrücken des in *C* befindlichen Wassers in der Messröhre, durch den Hahn *b* (Stellung I) wieder aus und nimmt die Füllung ein zweites, nach Befinden wohl auch

ein drittes Mal vor und zwar zuletzt so weit, dass die Flüssigkeit in der Messröhre bis unter die Glaskugel derselben sinkt. Alsdann schliesst man den Hahn *a* völlig ab, öffnet *c* und drückt durch Zusammenpressen des Gummiballs das Wasser soweit in der Messröhre empor, dass es genau die untere Marke erreicht. In Folge dieser letzteren Operation wird das in der Messröhre eingeschlossene Gas um das Volumen der angeblasenen Glaskugel verdichtet und man hat nun, um den entstandenen Ueberdruck zu beseitigen, den Dreiwegehahn *b* auf einige Augenblicke zu lüften (Stellung I), damit der Gasüberschuss entweiche und atmosphärischer Druck hergestellt werde. Sobald dies geschehen, giebt man dem Hahn *b* die Stellung II, um die Communication zwischen beiden Röhren herzustellen und die Absorption vorzunehmen. Letztere wird dadurch herbeigeführt, dass man mit der linken Hand den Gummiball *K* langsam zusammenpresst, den Hahn *c* öffnet und auf diese Weise das Wasser in der Messröhre empor-, das in dieser enthaltene Gas aber in die Absorptionsröhre *r o u* hinübertreibt, wobei man gleichzeitig den Hahn *d* mit der rechten Hand in dem Maasse zu öffnen hat, dass ein Theil der Kalilauge in die Flasche *B* zurücktritt und zwar so, dass sie sich, vor dem Gase zurückweichend, in den beiden Schenkeln *r o* und *u* immer in nahezu gleicher Höhe hält. Sobald das Wasser die obere Marke der Röhre *n n'* erreicht hat, lässt man es wieder zurückfliessen und drückt andererseits die Absorptionsflüssigkeit in der Schenkelröhre *r o u* aufs Neue empor und dieses wechselseitige Umfüllen des Gases von einem Rohr ins andere wiederholt man zehn bis zwölf Mal und überhaupt so lange, bis die Absorption beendet ist und das Gas keine Volumenabnahme mehr zeigt. Schliesslich wird alles Gas in die Absorptionsröhre *r o u* übergetrieben, indem man das Wasser in *n n'* genau bis zur oberen Marke steigen lässt und man hat nun nur noch die Absorptionsflüssigkeit in beiden Schenkeln des Absorptionsrohres in gleiches Niveau zu bringen, nachdem vorher der Hahn *b* in die Stellung IV gebracht worden ist. Die Ablesung am Rohre *r o* ergiebt den Gehalt des Gases an absorbirbaren Bestandtheilen ohne Weiteres in Volumprocenten.

Der Scheibler'sche Apparat gestattet nicht allein ein sauberes, sondern auch ein rasches Arbeiten, indem z. B. eine Kohlensäurebestimmung nicht mehr als höchstens fünf Minuten Zeit beansprucht; er hat ferner den grossen Vortheil, dass er nicht nach jeder Bestimmung gereinigt zu werden braucht, son-

dern so lange in Benutzung bleiben kann, als das Absorptionsmittel sich noch wirksam erweist; zudem ist seine Handhabung eine so einfache, dass man sie jedem einigermaassen geschickten Arbeiter übertragen kann. Die Resultate, welche er liefert, genügen hinsichtlich ihrer Genauigkeit den Anforderungen der Praxis vollkommen und weichen von der Wirklichkeit nur um $^1/_4$ bis $^1/_2$ Procent ab, wie diess auch von Bodenbender [1]) durch besondere Versuche festgestellt worden ist. [2])

Ein anderer Apparat mit gesonderter Absorptionsvorrichtung ist der von Max Liebig [3]) construirte, welcher namentlich für die Bestimmung des Sauerstoffs in Bleikammergasen empfohlen worden ist, jedoch auch bei absorptiometrischen Untersuchungen anderer Art verwendet werden kann. Derselbe ist in Fig. 72 abgebildet.

Zum Einsaugen und Abmessen des zu untersuchenden Gases dient die ca. 60 cc fassende Vollpipette *a*, deren durch die Marken *m* und *m'* abgegrenzter Theil einem Inhalt von genau 50 cc entspricht. Unterhalb der tiefergelegenen Marke erweitert sich die Röhre zu einer kleinen Glaskugel, ihre Ausflussspitze reicht bis auf den Boden eines dicht über das Rohr gezogenen Kautschukbeutels, welcher mit Wasser gefüllt ist. Die Verbindung stellt man durch Einschalten eines Stückes Kautschukschlauch her und dieses ist durch den Quetschhahn *Q* abschliessbar.

Am oberen Ende der Messröhre *a* befinden sich zwei Dreiwegehähne α und α'. Durch diese wird es möglich, das Rohr *a* nach Erforderniss mit der dünnen Rohrabzweigung β, als auch diese beiden mit der äusseren Luft oder mit dem Raume, welchem die Gasprobe entnommen werden soll, in Communication zu setzen. Das Röhrchen β endet in eine sehr feine Spitze und ist mit Hilfe einer Verstärkung in den seitlichen Tubulus des Gefässes *b* eingeschliffen, so dass es ohngefähr bis in dessen Mitte reicht. Das Gefäss *b* fasst etwa 350 cc; nach oben verjüngt es sich zur graduirten Röhre *g* und diese wieder endet in den Hahn γ, auf welchen noch ein 5 cm langes Röhrchen aufge-

---

[1]) Bodenbender, Muspratt's techn. Chemie, bearb. v. B. Kerl u. F. Stohmann, 3. Aufl., III, 2072.

[2]) Bezugsquelle: Schlag & Berend, Berlin C, Alexanderstrasse 70; Preis incl. Kiste u. Verpackung 54 Mark.

[3]) Max Liebig, Dingl. pol. Journ., 207, 37; Bezugsquelle: Dr. H. Geissler in Bonn; Preis 55 Mark.

setzt ist. Diese Röhre ist von unten nach oben in $^1/_{10}$ cc getheilt

Fig. 72.

und zwar so, dass die Marke 100 = 50 cc unmittelbar am Hahne γ liegt. Es werden also stets 50 cc Gas zu einer Untersuchung

verwendet und die Theilung gestattet, die Menge des absorbirten Gasbestandtheils direct von unten nach oben in Volumprocenten abzulesen. Am Boden des Gefässes *b* befindet sich eine zweite Tubulatur, in welche ein T-Rohr von eigenthümlicher Biegung eingesetzt ist. Der Schnabel *r* steht mit dem Rohre *c* in Verbindung, welches die Weite von *g* hat und als Druckregulator dient; der Schenkel *s* dagegen communicirt mit dem Gefässe *d*, dem man die Form einer Spritzflasche giebt und welches durch den Hahn δ abgeschlossen werden kann. Die Einbiegung *o* des T-Rohres dient dazu, die als Heber fungirende Röhre mit dem Hahne δ stets gefüllt zu halten. Wenn die Röhre *c* vollständig abgelaufen ist, darf das Flüssigkeitsniveau in der Flasche *d* nicht höher stehen, als bis zu dem Punkte, wo die beiden horizontalen Schenkel des T-Rohres bei *e* abzweigen. Um diess zu ermöglichen, muss die Flasche *d* nach Erforderniss ein Stück, vielleicht 3 ^{cm}, in das Holzgestell eingelassen werden. Es wird dann das horizontale Verbindungstück der beiden Schenkel *r* und *s* beim Ablaufen von *c* mit durch den Heber δ entleert und in Folge dessen läuft das Röhrchen β, dessen Spitze nun höher liegt, als der Abschluss von *b*, beim Oeffnen des Hahnes α′ vollständig ab.

Den Gebrauch des Apparates beschreibt Max Liebig in folgender Weise:

Der Apparat sei mit der Absorptionsflüssigkeit vollständig gefüllt und zwar das Gefäss *b* mit der Röhre *g* bis genau zum Hahne γ, welcher geschlossen sei; das Rohr *c* ebenfalls bis zum Rand. Im Röhrchen β stehe die Flüssigkeit bis genau zum Hahne α′. Das Gefäss *d* enthalte jetzt nur noch so viel Flüssigkeit, dass der Heber δ gefüllt bleibt. Oeffnet man jetzt den Hahn δ, so entleeren sich die Röhren *c* und das T-Stück bis zur Einbiegung *o*. Während des Ablaufens dieser Röhren stellt man *a*, welches mit Wasser gefüllt sei, in Verbindung mit dem Raum, aus welchem man das zu analysirende Gas aufsaugen will. Nach dem Lüften des Quetschhahns *Q* füllt sich nun die Röhre *a*, indem das Wasser (die Sperrflüssigkeit) in den Kautschukbeutel zurücktritt, mit dem Gase an. Ein wiederholtes Aufdrücken und Ablassen des Wassers bezweckt, dass auch die Zuleitungsröhre des Apparates von atmosphärischer Luft befreit und mit Gas angefüllt wird. Schliesslich lässt man das Wasser in *a* bis unter die unter der Marke *m*′ befindliche Kugel ab, dreht den Hahn um 90 ° nach rechts, verbindet also das Röhrchen β mit dem das

Gas enthaltenden Raume, worauf sich auch dieses Röhrchen, während die Absorptionsflüssigkeit abläuft, bis zur Spitze mit dem Gase anfüllt. Bei der jetzigen Hahnstellung ist *a* geschlossen. Durch Zusammendrücken des Kautschukbeutels drückt man die Sperrflüssigkeit genau bis zur Marke 50 in die Höhe, wodurch das Gas in *a* verdichtet wird. Sobald das Röhrchen β vollständig abgelaufen ist, verbindet man auf wenige Secunden *a* vermittelst des Dreiwegehahns α mit der äusseren Luft. Der Ueberschuss des Gases in *a* entweicht, das zurückbleibende Gas stellt sich mit dem gerade herrschenden Barometerstand in Uebereinstimmung. Nachdem schliesslich die Communication zwischen *a* und β hergestellt ist, drückt man das in *a* enthaltene Gas durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch in die graduirte Röhre *g*, wobei eine vollständige Absorption des betreffenden Gasbestandtheils erfolgt. Sobald die Sperrflüssigkeit in *a* die obere Marke erreicht hat, also genau 50 cc Gas übergedrückt sind, wird der Quetschhahn *Q* geschlossen. Ein der nach *g* tretenden Gasmenge entsprechendes Flüssigkeitsquantum wird durch den Heber δ nach *d* entführt. Man hat jetzt nur nöthig, das Flüssigkeitsniveau in *c* mit dem in *g* gleichzustellen, um das in letzterem Rohre enthaltene Gas unter dem Druck des herrschenden Barometerstandes ablesen zu können.

In Fällen, wo das in der Röhre *g* emporsteigende Gas ein Schäumen der Absorptionsflüssigkeit verursacht, wie diess z. B. bei der Absorption des Sauerstoffs durch alkalisches Pyrogallol eintritt, bewerkstelligt man ein rasches Zusammenfallen des Schaumes einfach dadurch, dass man in das über den Hahn γ befindliche Röhrchen ein wenig Wasser bringt und durch vorsichtiges Lüften dieses Hahnes einen Theil desselben an den Wandungen des Rohres *g* herabfliessen lässt. Man hat natürlich hierbei darauf zu achten, dass das Niveau in *c* während des Lüftens des Hahnes γ niedriger stehe, als in *g*, weil im anderen Falle Gas aus *g* entweichen würde.

Will man einen neuen Versuch beginnen, so hat man nur nöthig, vermittelst *K*, nach Oeffnen der Hähne δ und γ, die Röhren *g*, *c* und durch die Verbindung von β mit der äusseren Luft auch dieses mit der Absorptionsflüssigkeit anzufüllen und dann wie oben zu verfahren.

Eine unbedeutende Fehlerquelle besteht darin, dass beim Ablassen des Röhrchens β so viel von der Absorptionsflüssigkeit an dessen Wänden hängen bleibt, um dem eintretenden Gase

seinen Sauerstoff zu entziehen. Man wird daher eine dem Inhalt des Röhrchens β entsprechende Menge Gas, bereits des Sauerstoffs beraubt, nach *g* drücken und infolge dessen den Sauerstoffgehalt dieser Menge Gas zu wenig finden. Natürlich tritt dieser Fehler nur bei Sauerstoffabsorptionen ein, für welche der Liebig'sche Apparat ursprünglich speciell bestimmt war, doch lässt sich eine Correctur für denselben leicht anbringen, indem man die gefundenen Cubikcentimeter Sauerstoff nicht auf 50, sondern auf 50 ^{cc} weniger des Inhalts des Röhrchens β berechnet. Dieser Inhalt beträgt aber nur ohngefähr $^1/_2$ ^{cc} und somit wird bei geringem Sauerstoffgehalte des untersuchten Gases der Fehler so klein, dass die Correctur unterbleiben kann.

Der Liebig'sche Apparat gestattet, gleich dem Scheibler'schen, ein rasches Arbeiten, liefert Resultate von befriedigender Genauigkeit, bedarf nur selten einer Reinigung und ermöglicht eine fast vollkommene Ausnutzung des Absorptionsmittels. Er ist namentlich auf der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg bei Aachen zu vielfacher und erfolgreicher Anwendung gelangt.

Ueber die Brauchbarkeit eines zweiten, ebenfalls von Max Liebig construirten Apparates, der die vollständige Analyse eines Gases unter Anwendung ein- und derselben Gasmenge ermöglichen soll, liegen bis jetzt noch keine Erfahrungen vor, weshalb hinsichtlich desselben auf die Originalabhandlung (a. a. O.) verwiesen sein möge. Das Princip, auf welchem die Construction sowohl des Scheibler'schen, wie des Liebig'schen Apparates beruht und demzufolge die Abmessung und die Absorption des Gases nicht in ein und derselben, sondern in zwei getrennten Röhren erfolgt, hat früher schon bei dem hier nicht in Betracht kommenden Regnault-Reiset'schen Apparate für Gasanalyse [1]) Anwendung gefunden; es ist ferner zu practischer Verwerthung gelangt bei einem Apparate, dessen sich Schlösing und Rolland [2]) zur Bestimmung der Kohlensäure in Gasen von der Sodafabrication bedienten.

Die Construction dieses Apparates ist aus Fig. 73 ersichtlich. Eine verticale, oben mit T-Rohr versehene Glocke *a a* ist von der Rohrabzweigung ab in 100 Theile getheilt. Der eine

---

[1]) Regnault und Reiset, Ann. d. Chimie et Physique, 3. série, t. 26, 333.

[2]) Schlösing und Rolland, Ann. de Chimie et Physique, 4. série, t. 14, 1868.

Schenkel des T-Rohres trägt einen Hahn *r* und mündet in das kupferne Rohr *t t*, indess der andere Schenkel mittelst eines ca. 15 cm langen Kautschukrohres mit der Glocke *b* in Verbindung steht, welche in einen mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllten Cylinder taucht. Ein Kautschukschlauch verbindet *a a* mit der Flasche *c*, die mit Wasser gefüllt ist und mittelst eines Gegengewichtes und einer festen Rolle in beliebige Höhe gebracht werden kann.

Fig. 73.

Die Röhre *t t* steht mit der Gasquelle in Verbindung. Ein Aspirator oder ein Dampfstrahl saugt das Gas durch das Rohr *o o* zum Apparate und zwar erfolgt die Aufsammlung desselben in der Messröhre derart, dass man zunächst durch Heben der Flasche *c* in dieser Wasser bis zum geöffneten Hahn *r* emporsteigen lässt und es sodann durch Senken von *c* wieder zum Rückfliessen bringt, wobei an seine Stelle das zu untersuchende Gas tritt. Es ist zu empfehlen, etwas mehr als 100 Theile Gas anzusaugen, da dasselbe häufig geringeren als Atmosphärendruck hat. Durch entsprechendes Heben der Flasche *c* stellt man dann das Wasserniveau in der Messröhre genau auf die Marke ein und lässt den Ueberschuss durch momentanes Oeffnen des Hahnes *r* entweichen. Nachdem man auf diese Weise ein bestimmtes Gasvolumen zur Absperrung gebracht hat, lässt man, durch abermaliges Heben der Flasche *c*, Wasser in der Messröhre emporsteigen und führt das in dieser enthaltene Gas auf diese Weise in das Absorptionsgefäss *b* über, welches, um die Absorptionsfläche zu vergrössern, mit beiderseitig offenen Glasröhren angefüllt ist. Durch mehrmaliges, wechselsweise fort-

gesetztes Heben und Senken der Flasche *c* erreicht man ein Hinüber- und Herübertreten des Gases, welches dabei seines absorbirbaren Bestandtheils sehr rasch beraubt wird, so dass die ganze Operation in wenigen Minuten vollendet ist. Schliesslich hat man die Flasche *c* so weit emporzuheben, dass ihr Wasserspiegel mit demjenigen in der Messröhre *a a* in gleiches Niveau fällt, und kann dann die Ablesung vornehmen.

Sonderbarerweise ist der Schlösing-Rolland'sche Apparat in technischen Kreisen fast unbekannt, oder doch unberücksichtigt geblieben, sonst wäre es nicht möglich gewesen, dass eine andere, im Principe ganz gleiche, in der Ausführung und Handhabung ähnliche Einrichtung später verhältnissmässig beträchtliches Aufsehen hätte erregen können. Es war diess der Apparat zur industriellen Gasanalyse von M. H. Orsat. [1])

Dieser Apparat, auf welchen Orsat ein Patent nahm, wurde etwa Anfangs 1874 bekannt, gerade zu einer Zeit, wo man den Nutzen technisch-chemischer Gasuntersuchungen voll zu würdigen begann und sich insbesondere der Analyse der Verbrennungsgase zuwandte. Letzterer Umstand, sowie der glückliche Gedanke Orsat's, nicht nur ein, sondern mehrere mit verschiedenen Reagentien gefüllte Absorptionsgefässe bei gedachtem Apparate anzubringen und in diesen einen Gasbestandtheil nach dem anderen der Absorption entgegenzuführen, verschafften jenem eine so rasche Aufnahme, dass wir ihn, laut einem von Orsat veröffentlichten Verzeichniss, im October 1874 bereits in mehr als fünfzig Fabriken eingeführt finden, unter denen die bedeutendsten französischen, deutschen, belgischen, englischen, spanischen, ja selbst amerikanische Firmen figuriren. Orsat [2]) selbst empfiehlt seinen Apparat für das Studium und die Ueberwachung aller Verbrennungen, für Rost- und Generatorfeuerungen, Locomotiven und Ponsard'sche Gasöfen; ferner für Mantelöfen aller Art vom Hochofen bis zum Cupolofen; für Flammöfen jeder Form, Puddel-, Soda- und Schmelzöfen; für Bessemerapparate, Danks-, Trampton-, Siemens- und Martinöfen; für Apparate zur Erzeugung von Kohlensäure in Zucker- und Mineralwasserfabriken; für Gährungsprocesse verschiedener Art,

---

[1]) M. H. Orsat, Chemic. News, 1874, XXIX, Nr. 751, 176.

[2]) M. Orsat, Note sur l'analyse industrielle des gaz, Paris, Dunod, Quai des Augustins 49 (Abdruck aus Annales des mines, t. VIII, 7 série, 1875); Brüll, Revue métallurgique, 1877, Nr. 12, 4.

Weinessig- und Bierfabrikation; für Hospitäler, Theater, Bergwerke und Taucherglocken, behufs Untersuchung der Athemluft; für Schwefelsäurefabriken, Chlorbleichereien u. a. m.

Der Orsat'sche Apparat in seiner ursprünglichen einfachsten Gestaltung ist in Fig. 74 abgebildet. Derselbe dient zur

Fig. 74.

Untersuchung eines sich aus drei Gasen zusammensetzenden Gemisches, von denen zwei absorbirbar sind, also z. B. zu derjenigen eines aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Stickstoff bestehenden Gasgemenges. Die Messröhre *M* ist von ihrer oberen Mündung bis zur unteren Marke in 50 cc getheilt und wird, um raschen Temperaturveränderungen vorzubeugen, mit einem Wassermantel umgeben; ihr unteres Ausgangsende steht durch einen Kautschukschlauch mit der Flasche *A* in Verbindung, welche mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist. Durch Heben oder Senken dieser Flasche ist man im Stande, Wasser in der Messröhre emporsteigen zu lassen, oder es zum Rückfluss zu bringen, mithin ein in der Röhre enthaltenes Gas beliebig zu verdrängen, oder anzusaugen. Bei gleichem Wasserniveau in beiden communicirenden Gefässen steht das zu messende Gas unter Atmosphärendruck.

Das obere Ende der Mesaröhre ist durch Kautschuk mit einem horizontalen gläsernen Capillarrohre verbunden, von welchem Rohrstutzen abzweigen, an denen sich die Glashähne *a*, *b*, *c* und *d* befinden. Die Hähne *a* und *b* vermitteln die Communi-

cation der Messröhre mit den Absorptionsgefässen *B* und *C*; durch den Hahn *c* bewirkt man die Ansaugung des zu untersuchenden Gases von der Entnahmestelle, nachdem man vorher durch den durch den Hahn *d* abschliessbaren Injector *J* die im Saugrohre stehende Luft beseitigt hat. Das Ansaugen selbst geschieht ganz wie beim Schlösing-Rolland'schen Apparate, indem man das Messrohr *M* durch Heben der Flasche *A* mit Wasser füllt, und dieses sodann, nachdem *c* geöffnet worden, durch Senken der Flasche wieder in letztere zurückfliessen lässt. Hat man auf solche Weise genau 50 cc Gas zur Absperrung gebracht, so wird die Absorption vorgenommen. Zur Aufnahme der vorhandenen Kohlensäure dient das Gefäss *B*. Es wird gebildet aus einer mit beiderseitig offenen Glasrohrabschnitten gefüllten Glocke, die in einem Kalilauge enthaltenden Glascylinder steht. Der Cylinder ist mit einem Kork verschlossen, in welchem das Röhrchen *f* befestigt ist, um der darin enthaltenen Luft den Eingang und Ausgang zu gestatten. Aehnlich ist das zweite zur Absorption des Kohlenoxydgases bestimmte Gefäss *C* construirt, doch wird es nicht mit Glasrohrabschnitten, sondern mit zusammengerolltem Kupferdrahtgewebe gefüllt. Der Cylinder enthält eine Mischung von $^2/_3$ Vol. kaltgesättigter Salmiaklösung und $^1/_3$ Vol. Ammoniak, welche bei beschränktem Luftzutritt die Bildung von Kupferoxydul-Ammoniak bewirkt, dessen absorbirende Wirkung auf Kohlenoxydgas bekannt ist. Sobald die Lösung grüne Farbe angenommen hat und unwirksam geworden ist, hat man sie nur aufs Neue mit Luft in Berührung zu bringen; dagegen sperrt man diese während des Nichtgebrauchs des Apparates durch den Hahn *e* ab.

Bei Ausführung der Analyse absorbirt man zuerst die vorhandene Kohlensäure mittelst der in *B* enthaltenen Kalilauge, indem man das Gas durch Heben und Senken der Flasche *A* wiederholt nach *B* und in die Messröhre *M* zurücktreibt. Man stellt hierauf die Flüssigkeit in *M* und *A* in gleiches Niveau und liest die dem vorhanden gewesenen Kohlensäuregehalt entsprechende Volumenverminderung an der Messröhre ab. Durch Multiplication der gefundenen Cubikcentimeter mit 2 erhält man die Volumenprocente. Den in der Messröhre verbliebenen Gasrest, welcher nun nur noch aus Kohlenoxyd und Stickstoff besteht, lässt man sodann in das Absorptionsgefäss *C* übertreten, beraubt ihn dort seines Kohlenoxydgehaltes und nimmt aufs Neue die Ablesung vor. Was übrig bleibt, ist reiner Stickstoff.

Da die zur Absorption des Kohlenoxyds verwendete ammoniakalische Kupferchlorürlösung leicht eine geringe Ammoniakgas-Spannung verursachen kann, so empfiehlt Orsat, dem in *A* enthaltenen Wasser etwas Chlorwasserstoffsäure zuzusetzen.

Während der vorbeschriebene Apparat namentlich zur Untersuchung sauerstofffreier Hochofengase bestimmt ist, wird derselbe mit einem dritten Absorptionsgefäss versehen, wenn es gleichzeitig gilt, neben den aufgeführten Gasbestandtheilen auch noch einen Sauerstoffgehalt zu ermitteln. Die Einrichtung desselben ist vollkommen die gleiche, seine Füllung besteht aus einer mit Kalilauge versetzten Lösung von Pyrogallussäure und die Handhabung des Apparates erfolgt derart, dass man erst Kohlensäure, dann Sauerstoff, zuletzt Kohlenoxyd zur Absorption bringt.[1]) Sollten in dem untersuchten Gase auch Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe enthalten sein, so müssen diese unberücksichtigt bleiben, da man sie nicht durch einfache Absorption zu bestimmen vermag. Sie werden also als Stickstoff mit gemessen. Orsat nimmt an, dass dieselben in kohlenoxydfreien Gasen nie mehr vorhanden sind, da sie schneller als Kohlenoxyd verbrennen; demgemäss theilt derselbe, je nach Anwesenheit oder Abwesenheit von Kohlenoxyd, die Gase in zwei Gruppen: in solche, die noch freien oder verbundenen Wasserstoff enthalten können und in solche, die frei davon sind. Er betont ferner die Wichtigkeit des in Gasgemischen auftretenden Wasserdampfes, welcher unleugbar an vielen Reactionen, die diese bewirken, theilnimmt, bemerkt aber, dass dessen volumetrische Bestimmung ein Arbeiten bei Temperaturen von über 100° erfordern würde, was practisch unmöglich ist.

Später hat Orsat seinen Apparat wesentlich verbessert und dabei namentlich auch auf bequemen Transport und erleichterte Aufstellung desselben Rücksicht genommen. Die Einrichtung des transportablen Orsat'schen Apparates[2]) (Fig. 75) ist nach dem Vorhergegangenen leicht verständlich. *AB* ist die graduirte Messröhre, die am unteren Ende mittelst eines Kaut-

---

[1]) Bezugsquelle: M. H. Orsat, Paris, 29 Rue de la Victoire; A. Brüll, London N.W., 102 Camden St.

Preise:	loco Paris	loco London
Für Apparate mit 2 Absorptionsgefässen	Frs. 160	£ 12
„ „ „ 3 „	„ 200	„ 15

[2]) Bezugsquelle: M. H. Orsat, Paris, 29 Rue de la Victoire; Preis: Apparat mit zwei Absorptionsgefässen Frs. 180, mit drei Frs. 225.

schukschlauchs *O* mit der am Boden tubulirten Flasche *D* in Verbindung steht. *D* ist zur Hälfte mit Wasser gefüllt und beim Gebrauche oben offen. Das obere Ende der Messröhre communicirt mit einem gläsernen horizontalen Capillarrohre mit drei oder vier durch Glashähne abschliessbaren Tubulaturen. Der Hahn *C* lässt das Gas einströmen, der Hahn *J* lässt es, wenn

erforderlich, rückwärts austreten. Die Hähne *G*, *G'* und *G''* stellen die Verbindung mit den Absorptionsgefässen her, als welche im vorliegenden Falle U-Röhren dienen. Die mit diesen Hähnen unmittelbar communicirenden Schenkel der U-Röhren sind mit beiderseits offenen Glasrohrabschnitten, beziehentlich Kupferdrahtgewebe, versehen, um die Absorptionsfläche zu vergrössern, die entgegengesetzten Schenkel sind offen und gestatten die Druckausgleichung. Bei Anwendung veränderlicher Flüssigkeiten, wie z. B. alkalischer Pyrogallussäure, mündet der zweite Schenkel, statt in die Luft, in einen schlaffen, mit wenig Luft gefüllten Kautschukballon, der geringen Luftmenge wird dann der Sauerstoff rasch entzogen, so dass nur noch Stickstoff über der Flüssigkeit steht.

Hinter dem Hahne *C* befindet sich ein weiteres, mit Baumwolle gefülltes Rohr *P*, in welchem die Befreiung des Gases von etwa mitgeführtem Staub, Russ u. dgl. auf dem Wege der Fil-

tration erfolgt und die den Hahn *R* tragende Rohrabzweigung endlich steht mit einer kleinen gläsernen Wasserstrahlpumpe *KLM* in Verbindung, mit Hilfe deren vor Beginn des Versuchs die in der Rohrleitung stehende Luft abgesaugt und durch das zu analysirende Gas ersetzt werden kann. Der ganze Apparat befindet sich in einem bequem zu transportirenden und an beiden Seiten zu öffnenden Kasten.

Der Apparat wird in folgender Weise gehandhabt:

Man lässt zunächst bei geöffnetem Hahne *J* und gehobener Flasche *D* Wasser in der Messröhre emporsteigen, schliesst sodann *J* und öffnet den Hahn *G*, während man *D* wieder senkt. Indem das Wasser zurückfliesst, erleidet der Flüssigkeitsstand im U-Rohre *F* eine Veränderung: es tritt nämlich die im Schenkel *e* befindliche Flüssigkeit in den Schenkel *f* über und steigt in diesem bis zu einer dicht unter dem Hahn *G* angebrachten Marke empor. Sobald diese erreicht ist, wird der Hahn *G* geschlossen. In gleicher Weise bewirkt man nach einander ein einseitiges Aufsteigen der Flüssigkeit in den Röhren *F'* und *F''* einen Uebertritt derselben aus den Schenkeln *c'*, beziehentlich *c''*, nach *f'*, beziehentlich *f''*, jedesmal bis zu der unter den entsprechenden Hähnen *G'* und *G''* liegenden Marke. Nach dem Abschluss dieser Hähne muss die Flüssigkeit ihren Stand stetig behalten; sinkt sie, so deutet diess auf eine Undichtheit der Verbindungen.

Der Apparat ist jetzt zum Beginn des Versuchs vorgerichtet und man kann zum Einfüllen des Gases schreiten. Zunächst entfernt man die in der Rohrleitung befindliche Luft nnter Anwendung der Pumpe *K L M*, oder der als Aspirator wirkenden Flasche *D*, indem man in letzterem Falle das Wasser bei geöffnetem Hahn *J* in der Messröhre emporsteigen und nach Abschluss von *J* und Oeffnen von *C* wieder in die Flasche zurückfliessen lässt und diese Procedur so oft wiederholt, bis man sicher sein kann, alle Luft beseitigt zu haben. Es ist dann zuletzt die Messröhre *A B* mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt. Da in Oefen, saugenden Essen u. dgl. das Gas meist unter Minderdruck steht, so füllt man die Messröhre bis über die Marke hinaus mit demselben an, schliesst sodann *C* und lässt den Ueberschuss des Gases unter schliesslicher Gleichstellung der Flüssigkeitsspiegel in Flasche und Messröhre durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *J* entweichen. Man hat auf diese Weise 100, beziehentlich 50 ^{cc}, des zu untersuchenden Gases unter den

in der umgebenden Luft herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen zum Abschluss gebracht und kann nun die Absorption der einzelnen Gasbestandtheile vornehmen. Angenommen, man habe ein Verbrennungsgas zu untersuchen, so absorbirt man im U-Rohre *F* die vorhandene Kohlensäure durch Kalilauge, in *F'* Sauerstoff durch Pyrogallussäure, in *F''* Kohlenoxyd durch Kupferoxydul-Ammoniak. Nach Orsat lässt sich die Pyrogallussäure, und demgemäss ein Absorptionsgefäss, allenfalls entbehren, indem die ammoniakalische Kupferlösung wechselsweise zur Absorption von Sauerstoff und Kohlenoxydgas dienen kann.

Um die Absorption herbeizuführen, öffnet man den Hahn *G* und hebt die Flasche *D* empor, damit das in der Messröhre befindliche Gas durch das eindringende Wasser verdrängt werde. Sowie diess geschieht, tritt die Flüssigkeit aus dem Rohrschenkel *f* in den Schenkel *c* über, das Gas kommt mit den von dem Absorptionsmittel benetzten Glasrohrabschnitten in Berührung und wird hier sehr rasch des einen Gasbestandtheils, im vorliegenden Falle der Kohlensäure, beraubt. Durch wechselsweises Senken und Heben der Flasche setzt man das Herüber- und Hinüberfüllen des Gases so lange fort, als noch Absorption zu bemerken ist, lässt die Flüssigkeit in *F* zuletzt bis zur Marke emporsteigen, schliesst *G* und liest, nach Gleichstellung der Flüssigkeitsniveaus in Messröhre und Flasche, an ersterer die eingetretene Volumenverminderung ab. Sie entspricht der vorhanden gewesenen Kohlensäure und zwar erhält man, wenn gerade 100 ^{cc} Gas zur Untersuchung verwendet worden waren, das Ergebniss direct in Volumprocenten.

In völlig gleicher Weise nimmt man die Absorption des Sauerstoffs im Rohre *F'*, diejenige des Kohlenoxyds im Rohre *F''* vor und behält zuletzt in der Röhre *A B* einen direct messbaren Rest von Stickstoff übrig.

J. Salleron, Constructeur wissenschaftlicher Apparate in Paris (24 rue Pavée-au-Marais), hat darauf hingewiesen, dass das Princip, auf welchem der Orsat'sche Apparat fusst, nicht als eigentlich neu bezeichnet werden könne, da Schlösing und Rolland sich desselben früher schon, bei Durchführung ihrer Arbeit über Sodafabrikation, bedient hätten (vgl. S. 157). Er findet Orsat's Apparat etwas zu complicirt, auch zu zerbrechlich und bringt an ihm, gestützt auf Schlösing's, Rolland's und Regnault's Arbeiten, einige Abänderungen an. Die Con-

struction des von Salleron modificirten Orsat'schen Apparates ist aus Fig. 76 ersichtlich. [1])

Fig. 76.

Das die Communication der Messröhre *M* mit den Absorptionsgefässen *A B C* vermittelnde Capillarrohr *T T* ist nicht aus Glas, sondern aus Zinn hergestellt und aus gleichem Material bestehen auch die Verbindungsstücken und Hähne *n i j k*, sowie der Dreiwegehahn *R*. Letzterer kann sowohl mit der Messröhre, als auch durch *u* mit dem den Injector ersetzenden Blasbalg *S* in Verbindung gesetzt werden und die Füllung des Apparates mit dem zu untersuchenden Gase erfolgt von *V* aus durch die Eintrittsstelle *N* in der bereits früher beschriebenen Weise, nachdem man vorher mittelst *S* die im Saugrohre stehende Luft beseitigt hat. Eine wesentliche Abänderung zeigen die Absorptionsgefässe *A*, *B*, *C*. Sie bestehen aus weiten, nach oben und unten zu Röhren verjüngten Glascylindern, deren untere Rohrfortsätze *t*, *t'*, *t''* durch Kautschukpfrofen in den mittleren Hals der Flaschen *D*, *E*, *F* eingesetzt sind, derart, dass dieselben bis zum Boden dieser Gefässe reichen. Es dienen jene Flaschen zur Aufnahme der verschiedenen Absorptionsflüssigkeiten und zwar

[1]) Die Abbildung ist der Abdruck eines von Herrn Salleron dem Verfasser freundlichst überlassenen Cliché's.

werden sie bis etwa zur Hälfte damit gefüllt. Die Tubulaturen *V*, *V'*, *V''*, die für gewöhnlich geschlossen sind, beim Gebrauche des Apparates aber geöffnet werden müssen, gestatten bei vorzunehmenden Veränderungen des Flüssigkeitsniveaus der Luft freien Ein- und Austritt. Die Absorptionsgefässe *A* und *B* sind mit Glasrohrabschnitten, *C* dagegen mit zusammengerolltem Kupferdrahtgewebe gefüllt, letzteres deshalb am unteren Ende nicht direct zur Röhre ausgezogen, sondern durch Kautschukpfropfen mit Steigrohr verschlossen, wodurch das Einbringen und zeitweilige Erneuern des Gewebes möglich gemacht wird. Die Rohrfortsätze, zu welchen sich die Absorptionsgefässe nach oben verjüngen, tragen wenig unter der Verbindungsstelle Marken, die mit der oberen Marke des Messrohres *M* in gleicher Höhe liegen. Bis zu diesen Marken lässt man durch geeignetes Auf- und Niederbewegen der mit salzsäurehaltigem Wasser halb gefüllten Flasche *G*, bei entsprechender Hahnstellung die Absorptionsflüssigkeiten vor Beginn des Versuchs steigen, füllt dann die Messröhre mit dem zu untersuchenden Gase und bewerkstelligt, durch wiederholtes Umfüllen desselben nach *A* und rückwärts nach *M*, zuerst die Absorption der Kohlensäure, dann in *B* diejenige des Sauerstoffs, in *C* die des Kohlenoxyds, worauf der verbliebene Rest von Stickstoff durch directe Messung gefunden wird.

J. Aron [1]) fand den durch J. Salleron modificirten Orsat'schen Apparat noch zu zerbrechlich für den Gebrauch in der Fabrik und in den Händen Ungeübter und brachte deshalb einige weitere Verbesserungen an demselben an.

Der Orsat-Aron'sche Apparat zur schnellen Untersuchung der Rauchgase ist in der Gestaltung, wie er zur Zeit in den Handel kommt [2]), in Fig. 77 abgebildet. Die mit Wassermantel versehene Messröhre *M* steht unten durch einen mittelst Quetschhahn *Q* abschliessbaren Kautschukschlauch mit der Flasche *A* in Verbindung und läuft oben in ein Glasrohr mit sehr engem Canal aus. An dieses stösst rechtwinklig ein ebenfalls sehr eng gebohrtes Zinnrohr, welches die durch Zinnhähne abschliessbaren Rohrstutzen *a*, *b* und *c*, sowie den Drei-

---

[1]) J. Aaron, Dingl. pol. J., 217, 220.

[2]) Bezugsquelle: W. J. Rohrbeck, J. F. Luhme & Co. (Inhaber Dr. Hermann Rohrbeck), Berlin, Königgrätzer Strasse 112. Preis 120 Mark. Emballage 5 Mark.

wegehahn *d* trägt. Die Bohrungsrichtung des letzteren ist durch einen an den Griff desselben angegossenen Dorn markirt, so dass

Fig. 77.

seine Stellung durch Auge und Gefühl leicht wahrgenommen werden kann. Durch diesen Hahn kann man das zum Absaugen des Gases dienende Rohr *S* entweder mit der Messröhre *M*, oder mit der Kautschukpumpe *J* in Communication setzen, welche letztere zur Entfernung der Luft aus der Rohrleitung dient. Die Absorptionsgefässe *N*, *P*, *K* haben die Einrichtung der Salleron'schen, nur ist das für die Kohlenoxyd-Absorption bestimmte Gefäss *K* nicht mit Kupferdrahtgewebe, sondern ebenfalls mit Glasröhren gefüllt, in denen, oder zwischen denen sich Kupfer, oder Messingdrähte befinden. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass das Kupferdrahtnetz dadurch oft zu erheblichen Fehlern Anlass gab, dass Luftbläschen an demselben hängen blieben und sich dadurch der nachherigen Messung entzogen. Fernerhin hat Aron die Zerbrechlichkeit des Apparates dadurch ausserordentlich abgemindert und seinen Theilen eine gewisse Beweglichkeit gegeben, dass er die Verbindung zwischen Absorp-

tionsgefässen und Hähnen durch zwei kurze, dicke Stücken Kautschukschlauch bewirkte, zwischen die dickwandige, enge Glasrohre eingesetzt sind, welche die Marke tragen. Der ganze Apparat ist in einen leicht transportablen Holzkasten eingesetzt, dessen Vorder- und Rückwand sich abnehmen lässt; während des Transportes, sowie beim Nichtgebrauch des Apparates, hat man selbstverständlich die Tubulaturen der Absorptionsgefässe, sowie den Hals der Flasche *A* durch Kautschukstopfen zu schliessen.

Der Gebrauch des Apparates ergiebt sich aus dem Vorhergegangenen. Vor Allem hat man darauf zu achten, dass das Auge beim Füllen der Absorptionsgefässe die steigende Flüssigkeit stets fixire und der entsprechende Hahn im rechten Moment geschlossen werde, damit nicht etwa Flüssigkeit in das zinnerne Capillarrohr gelangt. Sollte diess durch ein Versehen doch einmal geschehen sein, so muss ein sofortiges sorgfältiges Ausspülen der Röhre mit reinem Wasser vorgenommen werden. Man hat sich ferner vor Beginn eines jeden Versuchs zu überzeugen, ob der Schluss des Apparates ein dichter sei, die bis zu den Marken emporgehobenen Flüssigkeiten sich also nach Abschluss der Hähne dauernd auf dieser Höhe erhalten. Etwaigen Undichtheiten begegnet man am einfachsten dadurch, dass man die innere Wandung der Kautschukrohr-Verbindungen gehörig mit Talg einreibt.

Die Absorptionsflüssigkeiten empfiehlt Aron mit einer Schicht Solaröl zu bedecken, damit sie sich nicht durch Kohlensäure- oder Sauerstoffanziehung verändern; zur Aufnahme des Kohlenoxydgases wendet derselbe eine Lösung von Kupferoxydul-Ammoniak an, welche man dadurch erhält, dass man ein Gemisch von gleichen Theilen gesättigter Salmiaklösung und Ammoniak mit Kupferhammerschlag oder geglühten Kupferspähnen schüttelt, bis sie sich intensiv dunkelblau gefärbt hat. Die Absorption der Kohlensäure wird durch concentrirte Natronlauge (1 Aetznatron: 3 Wasser) bewerkstelligt, für diejenige des Sauerstoffs dient eine Flüssigkeit, welche man erhält, indem man 25 g. Pyrogallussäure in wenig heissem Wasser löst und dieser Lösung 150 cc der erwähnten Natronlauge zufügt. W. J. Rohrbeck, J. F. Luhme & Co. geben den von ihnen bezogenen Apparaten diese Absorptionsflüssigkeiten in einer für 2000 Analysen ausreichenden Menge bei.

Der Orsat'sche Apparat ist in der ihm von J. Aron ge-

gebenen Zusammenstellung sehr brauchbar und gestattet namentlich ein überaus rasches Arbeiten. Bei Versuchen, welche auf dem Kalkwerk des Baumeisters Friedrich Hofmann am Nordhafen in Berlin angestellt wurden, war es möglich, in Zeit von ca. 6 Stunden 60 Analysen der in einem Ringofen entwickelten Rauchgase auszuführen, wobei zwei Orsat'sche Apparate verwendet wurden. Einschliesslich des Zeitverlustes durch Vorbereitungen bei veränderter Aufstellung der Apparate am Ringofen, entfiel auf Ausführung jeder Analyse im Durchschnitt die Zeit von 12 Minuten. Was die Genauigkeit der Resultate betrifft, so sei bemerkt, dass Proben, zu gleicher Zeit mit zwei Apparaten aufgesogen, in der Regel nicht $^1/_2$ Proc., nie über 1 Proc. in ihrer Zusammensetzung von einander abwichen, was für technische Zwecke in den meisten Fällen ausreichend sein dürfte.

Ad. F. Weinhold [1]) ist der Meinung, dass der Orsat'sche Apparat, ohne auf grosse Genauigkeit Anspruch zu machen, zur Verfolgung des Verbrennungsvorgangs an einer und derselben Feuerungsanlage von grossem Werthe sei, doch erscheint es ihm, nach seinen Erfahrungen über die zur völligen Absorption eines Gases erforderliche Zeit, zweifelhaft, ob mit dem Orsat'schen Apparate leicht eine wirklich vollkommene Absorption zu erreichen ist. Dem unbestreitbaren Vorzuge desselben, dass die Absorptionsflüssigkeiten nicht in das Messgefäss gelangen, deshalb ein Auswaschen von einer Analyse zur anderen nicht nöthig ist, stellt er erhebliche Mängel gegenüber und zwar betont er namentlich folgende:

1) Die zahlreichen Verbindungsstellen zwischen Glas und Metall muss man oft controliren, um ihrer Dichtheit versichert zu sein.
2) Das, wenn auch kleine, Gasvolumen in den Verbindungsröhren entzieht sich der Messung.
3) Der Umstand, dass dieselbe Absorptionsflüssigkeit für viele Analysen dient, macht eine öftere Controle der Wirksamkeit der Flüssigkeiten erforderlich.
4) Eine kleine Unvorsichtigkeit in der Handhabung des beweglichen Wasserreservoirs bringt leicht eine der Absorptionsflüssigkeiten in die Hähne oder Verbindungsröhren, wodurch der Apparat in Unordnung gebracht

[1]) Ad. F. Weinhold, Dingl. pol. J., 219, 420.

und eine umständliche Reinigung desselben erforderlich wird.

Diesen Einwürfen kann Ferd. Fischer [1]), welcher sich des Orsat'schen Apparates bei der Untersuchung der in den Ultramarinöfen entwickelten Gase bediente, nicht beistimmen und bemerkt, dass die geringste Undichtheit des Apparates an dem augenblicklichen Fallen der betreffenden Flüssigkeitssäulen bemerkt werde. Durch Ueberziehen der Verbindungsschläuche mit einem dünnen Lack liess sich eine so vollkommene Dichtung erreichen, dass dieselbe selbst nach Ausführung von mehreren hundert Analysen nicht gelitten hatte. Ebenso wenig kann ein irgend wahrnehmbarer Fehler dadurch entstehen, dass das kleine in den Verbindungsröhren verbliebene Gasvolumen sich der Messung entzieht. Denn dasselbe besteht bekanntlich aus Stickstoff der vorhergegangenen Analyse, durch welchen die neue Gasprobe verdünnt wird. Da aber das zu untersuchende Gas immer 8 bis 10 Mal aus der Bürette in die Absorptionsgefässe hineingetrieben wird, so haben auch die in dem kurzen Zinnrohre eingeschlossenen Gase hinreichend Zeit zum Diffundiren. Eine Controle über die Wirksamkeit der Absorptionsflüssigkeiten ist nicht nöthig, wenn Kalilauge und Pyrogallussäurelösung nach etwa der sechsigsten, die Kupferoxydullösung nach der hundertsten Analyse erneuert werden, denn so weit sind sie sicher ausreichend. Sollte schliesslich durch Unvorsichtigkeit eine der Absorptionsflüssigkeiten in die Hähne oder Verbindungsröhren gelangt sein, so ist die Reinigung durch Heben des beweglichen Wasserbehälters in kaum einer Minute auszuführen.

Der Verfasser muss den hier ausgesprochenen Ansichten Ferd. Fischer's beipflichten und hat das Arbeiten mit dem Orsat'schen Apparat ebenfalls bequem und für viele Fälle hinreichend genau gefunden.

Um eine genauere Ablesung zu ermöglichen, hat Ferd. Fischer die Messröhre in ihrem unteren Theile verengt; an Stelle der sich leicht festklemmenden Hähne aus Zinn oder Britanniametall, die eines öfteren Nachschleifens bedürfen, wendet er Glashähne an. Auch H. Bunte zieht es vor, Capillarrohr und Hähne aus Glas herzustellen oder Quetschhähne anzuwenden, während Seyberth [2]) als ein geeignetes Material für die-

[1]) Ferd. Fischer, Dingl. pol. J., 221, 469.
[2]) Seyberth, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 1877, 375.

selben Rothguss (1 Zinn : 9 Kupfer) empfiehlt. Das Rohr wird in drei Stücken massiv gegossen, dann gebohrt und die einzelnen Theile schliesslich aneinander gelöthet.

Fig. 78.

In jüngster Zeit hat Rob. Muencke [1]) dem Orsat'schen Apparate eine neue, aus Fig. 78 ersichtliche Gestaltung gegeben. An Stelle der früheren zweihalsigen Flaschen und der in Kautschukstopfen sitzenden Absorptionscylinder sind nach Orsat's Vorgang wieder U-förmig gestaltete Absorptionsgefässe, nur in veränderter Anordnung und Stellung, getreten. Die 100 cc fassende Messröhre ist in ihrem unteren Theile auf etwa zwei Drittel ihrer Länge verengt und mit einer bis zu 0,2 cc gehenden

[1]) Rob. Muencke, Dingl. pol. J., 225, 557. — Bezugsquelle: Warmbrunn, Quielitz & Co. in Berlin C, Rosenthaler Strasse 40. Preis 75 Mark.

und sich bis zu 60 cc erstreckenden Theilung versehen worden. Ihre obere Erweiterung kann ungetheilt bleiben, da bei gewöhnlichen Rauchgasanalysen sich im höchsten Falle 60 Proc. absorbirbare Gasbestandtheile ergeben.

An Stelle einer Metallröhre mit metallenen Hähnen wird eine gläserne dickwandige Capillarröhre verwendet, welcher man eine gesicherte Lage giebt, so dass sie nicht leicht zerbrochen werden kann. Die Verbindung wird einfach durch Kautschukschläuche vermittelt. Die Entfernung der im Saugrohre stehenden Luft wird vor Beginn des Versuchs durch einen Finkener'schen Sauger bewerkstelligt, welchen man an die durchbohrte Schlüsselverlängerung eines gläsernen Dreiwegehahns ansetzt. Im Uebrigen ist die Einrichtung und Handhabung dieses Apparates von selbst verständlich und es braucht nur noch hinzugefügt zu werden, dass man beim Absaugen der Gase nicht verabsäumen darf, ein mit Baumwolle oder Glaswolle gefülltes Rohr einzuschalten, weil im anderen Falle mitgeführter Russ die Capillarröhre bald verstopfen würde.

(Orsat's Apparat zur Bestimmung brennbarer Gase s. u. „Apparate zur Gasverbrennungsanalyse.")

5) Apparate zur Gasverbrennungsanalyse.

Eine nicht unbeträchtliche Anzahl von Gasen, insbesondere diejenigen, aus denen sich unsere gasförmigen Heiz- und Leuchtstoffe zusammensetzen, lassen sich nicht direct auf absorptiometrischem Wege bestimmen, weil wir für dieselben keine geeigneten Absorptionsmittel besitzen. Diess gilt z. B. für Wasserstoff und Grubengas, welche bei gewöhnlicher Temperatur selbst von energisch wirkenden Oxydationsmitteln, wie Chromsäure und Uebermangansäure in stark alkalischer oder in saurer Lösung, von Edelmetallsalzen, selbst von übermangansaurem Silber, nicht oder höchst unvollkommen zurückgehalten werden. Diese und unter Umständen selbst andere, erfahrungsmässig absorbirbare Gase, z. B. Aethylen, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Kohlenoxysulfid, bestimmt man auf dem Wege der Verbrennungsanalyse, mit deren Hilfe es möglich wird, sie in wägbare oder messbare Verbindungen von constanter Zusammensetzung überzuführen, die ihrerseits von geeigneten Absorptionsmitteln leicht aufgenommen werden.

Die Gasverbrennungsanalyse ist mit der Elementaranalyse nahezu identisch und Alles, was über letztere zu wissen nöthig ist und im Allgemeinen auch für erstere gilt, ist in bekannter Vortrefflichkeit von R. Fresenius [1]) zusammengestellt worden, so dass eine Wiederholung dessen an diesem Orte überflüssig erscheint. Nur soweit es sich um Apparate und Operationen handelt, die ausschliesslich dazu bestimmt sind, die Untersuchung von Gasgemischen auf dem Wege der Verbrennung zu ermöglichen, scheint ein specielles Eingehen, unter theilweisem Zurückgreifen auf Bekanntes, erforderlich.

Die Verbrennung der Gase erfolgt je nach Umständen unter Anwendung leicht reducirbarer Metalloxyde, insbesondere des Kupferoxyds, oder derjenigen von Luft oder reinem Sauerstoff. In vielen Fällen wendet man neben der reducirbaren Metalloxydschicht gleichzeitig einen Strom von Luft oder Sauerstoff an, welcher unter allen Umständen sorgfältig gereinigt und getrocknet sein muss. Die Verbrennungsgefässe haben zumeist, jedoch nicht immer, die Gestalt von Röhren und bestehen aus Glas oder Platin. Die Verbrennungsproducte werden in geeigneten, bereits früher beschriebenen Vorlagen aufgesammelt und gelangen hierauf durch Wägung oder Messung zur Bestimmung.

a) Gasverbrennung unter Anwendung von Kupferoxyd.

Leitet man ein brennbares Gas in langsamem Strome durch eine genügend lange Schicht Kupferoxyd, welche in mässigem Glühen erhalten wird, so erfolgt dessen Verbrennung, wobei der dazu erforderliche Sauerstoff dem Kupferoxyd entzogen und dieses zum Theil zu Kupferoxydul und metallischem Kupfer reducirt wird. Führt man nach beendigter Verbrennung zu dem noch glühenden Röhreninhalte Luft oder Sauerstoff, so wird dieser bis zur erfolgten Rückbildung des ursprünglich vorhanden gewesenen Kupferoxyds aufgenommen und kann nun zur Ausführung einer anderweiten Verbrennung dienen. Diese leichte Reducirbarkeit und Oxydirbarkeit der hier in Frage kommenden Kupferverbindungen machen sie ausserordentlich geeignet, die Rolle des Sauerstoffträgers zu spielen und mit Hilfe einer ge-

---

[1]) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, Braunschweig 1877, 6. Aufl., II. Bd. 1 u. f.

gebenen Menge Kupferoxyd ist man im Stande, eine beliebig grosse Anzahl von Gasverbrennungen auszuführen.

Um dem die Verbrennung bewirkenden Kupferoxyd eine hinlängliche Oberfläche zu geben und den Durchgang des Gases möglichst wenig zu behindern, hat man das Kupferoxyd in gekörntem Zustande zu verwenden. Man füllt dasselbe in 40 bis 50 cm langer Schicht in eine sogenannte Verbrennungsröhre aus strengflüssigem böhmischem Kaliglase und schliesst es beiderseitig durch eingeschobene Stopfen von Kupferdrahtgewebe. Gegen das Ausgangsende hin lässt man auf die Kupferoxydschicht eine Schicht von Kupferdrehspähnen oder spiralförmig zusammengewundenem Kupferdraht folgen, welche 12 bis 15 cm lang sein muss und dazu dient, das bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Gasgemische leicht entstehende Stickoxyd wieder zu zerstören. An beiden Enden wird die Verbrennnngsröhre mit einfach durchbohrten weichen Kork- oder Kautschukstopfen verschlossen, in welche die die Verbindung mit den übrigen Theilen des Apparates vermittelnden Glasröhren eingesetzt sind. Die so vorgerichtete Röhre wird in eine sie fast ganz umschliessende Rinne von Drahtgewebe gelegt, darauf mit ausgeglühtem weichem Eisendraht umwunden und das Ganze mit dünnem Thonlutum überstrichen.

Nach vorherigem Trocknen im Sandbade legt man die Röhre in einen Verbrennungsofen mit Gasheizung, erhitzt sie ihrer ganzen Länge nach und leitet währenddessen einen langsamen Strom trockner Luft hindurch, bis alles dem Kupferoxyd anhaftende hygroscopische Wasser ausgetrieben ist.

Inmittelst hat man die zur Auffangung und Bestimmung der Verbrennungsproducte dienenden Absorptionsgefässe beschickt und gewogen; man verbindet sie in geeigneter Weise mit dem Ausgangsende des Verbrennungsrohres und zwar derart, dass man das nie fehlende Chlorcaliumrohr mit seinem Kugelende unmittelbar in die Bohrung des Schlussstopfens einführt und es nach der andern Seite hin durch einen kurzen Kautschukschlauch mit dem Kaliapparat oder einem andern ähnlichen Absorptionsgefäss verbindet. Den Schluss bildet zweckmässig ein Aspirator, dessen Wirksamkeit eben hinreicht, den Flüssigkeitsdruck in den eingeschalteten Gefässen zu überwinden.

Das Eintrittsende verbindet man nun mit dem das zu untersuchende Gas enthaltenden Messgefäss, als welches ein Blochmann'sches Gasometer, ein Aspirator von bestimmtem Inhalt,

eine Stöckmann'sche Flasche u. dgl. dienen kann und zwar schaltet man zwischen beide eine ausreichende Trockenvorrichtung, z. B. eine oder mehrere mit granulirtem Chlorcalcium gefüllte Röhren ein. Die Verbindung dieser mit dem das Gas enthaltenden Messgefäss bewerkstelligt man durch ein T-Rohr aus Kautschuk, dessen seitliche Abzweigung dazu dienen soll, den nach vollendetem Versuch in den eingeschalteten Apparaten verbliebenen Theil des Gases durch einen Luftstrom zu verdrängen und ihn ebenfalls durch die oxydirende Kupferoxydschicht hindurchzuführen.

Ist Alles zur Verbrennung vorgerichtet, so liest man den Stand des Messgefässes unter Beobachtung der üblichen Regeln ab und lässt, wenn das Verbrennungsrohr hinlänglich glüht, das Gas in langsamem Strome in dasselbe eintreten, während der am Schlussende befindliche Aspirator gleichzeitig in Thätigkeit gesetzt wird. Die Verbrennung vollzieht sich nun mit grösster Regelmässigkeit. Hat man ein genügendes Gasquantum derselben unterworfen, so schliesst man das Messgefäss ab, bestimmt die Menge des übergetretenen Gases durch eine abermalige Ablesung, öffnet den seitlichen Ansatz des T-Rohres und lässt einen langsamen Luftstrom durch denselben zutreten. Die Luftzuführung kann entweder aus einem Gasometer oder durch freies Ansaugen mit Hilfe des am Ende des Apparates befindlichen Aspirators erfolgen und auf jeden Fall muss die Luft durch Einschaltung eines Kalirohrs von Kohlensäure befreit worden sein. Wenn man dafür sorgt, dass im Apparat stets ein kleiner Unterdruck herrscht, sind Explosionen nicht zu fürchten; mit Sicherheit lassen sich dieselben vermeiden wenn man zwischen den Trockenröhren und dem Eintrittsende des Verbrennungsrohres ein ca. 10 ^{cm} langes und 10 bis 12 ^{cm} weites Glasröhrchen einfügt, welches mit Drahtnetzscheibchen dicht gefüllt ist.

Hat man auf solche Weise ein bestimmtes Gasvolumen durch die Verbrennungsröhre hindurchgeführt, so lässt man den Apparat erkalten und bestimmt durch erneute Wägung die Gewichtszunahme der vorgelegten Absorptionsgefässe.

Damit das wiederholt zu messende Gas während der Verbrennung nicht eine Ausdehnung erleide, muss man den Messapparat möglichst vor Erwärmung schützen. Man stellt ihn deshalb in ziemlicher Entfernung vom Verbrennungsofen, am besten in einem angrenzenden Zimmer auf und bewerkstelligt die Ver-

bindung beider durch einen Kautschukschlauch, den man durch eine Oeffnung in der Wand hindurchführt und den man vorher mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen hat. Die Regulirung des Gasausflusses bewirkt man mit Hilfe eines nächst dem Verbrennungsofen angesetzten Quetschhahnes mit Schraube.

In einer der hier beschriebenen ähnlichen Weise führten Ebelmen[1]) und später Scheurer-Kestner[2]) die Verbrennungsanalyse von kohlenoxydhaltigen Schürgasen aus und auch das Verfahren C. Stöckmann's[3]) fusst auf gleichem Principe. Stöckmann bewerkstelligt das Messen des zur Untersuchung gelangenden Gases mittelst der von ihm angegebenen in Fig. 6, S. 17 abgebildeten Flasche und eine gleiche Flasche verwendet er zur Auffangung und Messung des nichtabsorbirbaren, aus Stickstoff bestehenden Gasbestandtheils. Das von ihm getroffene Arrangement macht ein Nachspülen der eingeschalteten Zwischengefässe mit Luft nicht nöthig und zwar ist der von ihm vorgeschriebene Verlauf der Operation folgender:

Die als Aufbewahrungs- und Messgefäss für das zu untersuchende Gas dienende Flasche, deren Flüssigkeitsstand durch eine aufgeklebte Papiermarke bezeichnet worden ist, steht durch mehrere U-förmige Trockenröhren mit dem Eintrittsende des Verbrennungsrohres in Verbindung, während dessen Ausgangsende zunächst mit einem in Wasser tauchenden Knierohr versehen wird. Man erhitzt, um den Versuch einzuleiten, das Verbrennungsrohr zum vollen Glühen und verdrängt nun, indem man den Heber der Flasche in Wirksamkeit setzt, soviel von dem in dieser befindlichen Gase, als erforderlich ist, alle Luft aus den Trockenröhren und dem Verbrennungsrohre zu vertreiben. Man verwendet hierzu 600 bis 700 cc Gas und kann dessen Uebertritt leicht nach den im vorgeschlagenen Wasser aufsteigenden Blasen beurtheilen, durch entsprechendes Heben oder Senken des Wasserreservoirs aber reguliren. Wenn diese Manipulation ausgeführt ist, markirt man den nun beobachteten Flüssigkeitsstand in der Flasche durch ein zweites mit Bleistiftlinie versehenes Papierblättchen und beginnt damit die eigent-

---

[1]) Ebelmen, Chimie, céramique, géologie, métallurgie, 1861, t. II, 585.

[2]) A. Scheurer-Kestner, Bullet. de la Société industrielle de Mulhouse, 1868; Civilingenieur, N. F., XV, 123.

[3]) C. Stöckmann, Die Gase des Hohofens und der Siemens-Generatoren, Ruhrort 1876; 6.

liche Messung des Gases. Dann schliesst man den Austrittshahn vorübergehend, nimmt das am Ende des Verbrennungsrohrs befindliche Knierohr ab und setzt die vorher schon gewogenen Absorptionsapparate (Chlorcalciumrohr, Kaliapparat) an, die man andrerseits mit einer vollkommen gefüllten Stöckmann'schen Flasche verbindet. Wenn man nun den Hahn aufs Neue öffnet und dem Gase wiederum Druck giebt, indem man den Heber in Wirksamkeit setzt, so nimmt der quantitative Verbrennungsprocess seinen Anfang. Das gebildete Wasser wird im Chlorcalciumrohr, die Kohlensäure im Kaliapparat, der verbliebene Stickstoff in der den Schluss bildenden Messflasche zur Absorption, beziehentlich Auffangung, gebracht und man ist leicht im Stande, den Uebertritt des Gases durch geeignete Stellung der Wassergefässe am Anfang und Ende des Apparates zu regeln. Wenn alles Gas zur Verbrennung gelangt ist, die Aufbewahrungsflasche sich also bis zum Stopfen mit Wasser gefüllt zeigt, unterbricht man die Operation durch Abschliessen des Hahnes, ermittelt durch Messen des zugeflossenen Wassers die verbrauchte Gasmenge, bringt die Absorptionsapparate auf die Wage und ermittelt das Volumen des in der am Ende befindlichen Flasche aufgesammelten Stickstoffs, indem man den vorgefundenen Flüssigkeitsstand durch eine Papiermarke bezeichnet, hierauf die Flasche vollkommen mit Wasser füllt, dieses sodann durch den Heber bis zum ursprünglichen Stande wieder ausfliessen lässt und sein Volumen misst.

Um die Ausdehnung des in beiden Messflaschen befindlichen Gases durch die strahlende Wärme des Verbrennungsofens zu verhindern, bedeckt Stöckmann diese Flaschen mit viereckigen Holzkästen, deren Vorder- und Rückwände mit Glasscheiben versehen sind. Im Uebrigen hat man sein Augenmerk namentlich auf dichten Schluss des Apparates und sorgfältige Temperaturbeobachtung zu richten. Die Ausführung einer Verbrennungsanalyse erfordert die Zeit von fünf bis sechs Stunden, wobei die auf die Probenahme entfallende Zeit von etwa zwei Stunden einbegriffen ist.

b) Gasverbrennung unter Anwendung von Sauerstoff.

So bequem und so leicht ausführbar die Verbrennung von Gasen durch glühendes Kupferoxyd ist, so kann man sich ihrer doch nicht in allen Fällen bedienen. Denn die Sauerstoffmenge,

welche sich dem brennbaren Gase im Kupferoxyd darbietet, ist immerhin eine beschränkte und sie reicht nicht, wenigstens nicht mit Zuverlässigkeit, aus, wenn es gilt, verhältnissmässig grosse Gasvolumina der Verbrennungsanalyse zu unterwerfen. Dieser Fall kann aber namentlich eintreten bei der Untersuchung der gasförmigen Heiz- und Leuchtstoffe, deren Qualität häufig vom Vorhandensein relativ geringer Beimengungen beeinflusst wird, deren Menge kennen zu lernen unter Umständen von grosser Wichtigkeit sein kann.

Die Verbrennung unbeschränkt grosser Gasvolumina lässt sich mit Sicherheit durch die Anwendung von gasförmigem Sauerstoff, an Stelle des gebundenen, erreichen. Man hat indessen hierbei zu berücksichtigen, dass das brennbare und das die Verbrennung unterhaltende Gas nicht in gemischtem Zustande der Erhitzung unterworfen werden dürfen, wenn nicht der Eintritt einer Explosion die Folge sein soll. Der Sauerstoff muss vielmehr dem zu verbrennenden Gase allmählig, in geringem Ueberschuss, aber doch annähernd in dem Maasse, als diess die Verbrennung fordert, zugeführt werden.

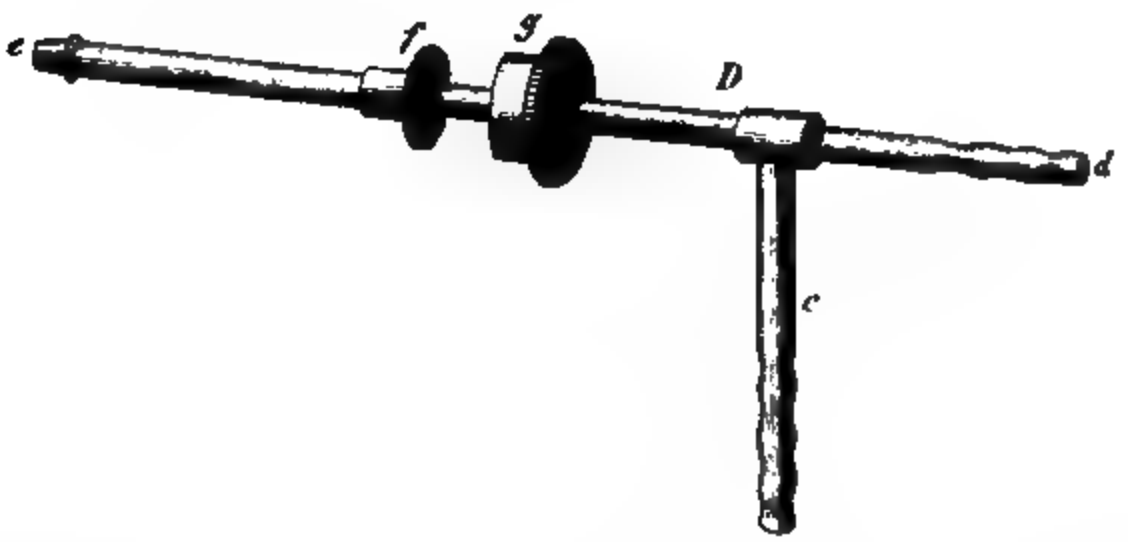
Um diess zu ermöglichen, bedienen sich O. L. Erdmann und C. O. Grass[1]) des folgenden eben so einfachen wie zweckmässigen Verbrennungsapparates:

Der eigentliche Verbrennungsraum wird durch ein birnförmiges Glasgefäss *C* (Fig. 79) von etwa 400 cc Inhalt gebildet. An dem dicken Ende desselben ist ein Tubulus angebracht, an den mittelst eines Kittes, welcher einige Hitze verträgt, die Messingfassung *a* befestigt ist. Durch diese wird beim Beginn der Verbrennung der Daniell'sche Hahn *D* eingeführt und zwar bis zu der Stelle, wo dessen Mündung am gleichmässigsten und weitesten von den Glaswänden entfernt ist. Dieser Entfernung entsprechend, ist an den Hahn eine Platte mit konischem Messingstopfen *f* angelöthet, welcher letztere genau in die Birnenöffnung *a* passt und durch die übergreifende Schraube *g* luftdicht an deren Messingfassung angedrückt werden kann. Das zu verbrennende Gas wird durch die Röhre *d* eingeführt, welche sich innen bis ziemlich an die Ausströmungsöffnung *e* fortsetzt und dort in eine Mündung von der Stärke einer dünnen Stecknadel endet; durch das äussere Rohr *b* lässt man das zur Ver-

[1]) C. O. Grass, Journ. pr. Chem., 102, 257. — Bezugsquelle: Franz Hugershoff in Leipzig, Schillerstrasse 3; Preis 12 Mark.

brennung dienende reine, namentlich von Kohlensäure befreite und getrocknete Sauerstoffgas eintreten. Damit sich beide Gase dicht vor der Austrittsstelle innig mischen, ist über diese eine Messingkappe *e* geschoben, die in der Mitte eine Durchbohrung hat, bis zu der die innere Röhre *d* nahezu reicht.

Fig. 79.



Das spitze Ende des Glasgefässes *C* ist zu einer kurzen Glasröhre ausgezogen, die mit einer Messingfassung versehen ist. An diese lässt sich, ebenfalls durch eine kleine übergreifende Schraube, ein stumpfwinkelig gebogenes, ebenfalls mit Messingfassung versehenes Glasröhrchen *b* luftdicht anschrauben. Alle Messingfassungen am Apparat sind gut aufeinander geschliffen, bei der letztgenannten ist es nöthig, noch eine dünne Bleiplatte, oder besser ein Kautschukplättchen, zur Dichtung einzuschalten.

Fig. 80 zeigt das Arrangement des gesammten zur Ausführung der Gasverbrennungsanalyse dienenden Apparates. *A* ist ein Blochmann'sches Gasometer (S. 36), welches das zu analysirende Gas enthält und gleichzeitig zum Abmessen desselben dient. Dasselbe gestattet ein gleichmässiges Ausströmen des Gases unter ziemlich constantem Drucke, den man übrigens durch Auflegen kleiner Blechstreifen während des Niedergangs

der Glocke reguliren kann. Die geringe Menge des im Gasometer stehenden Sperrwassers kann man zweckmässig vorher mit dem zu untersuchenden Gase sättigen. An die Gasableitungsröhre fügt man mittelst eines Kautschukschlauches ein mit Kalistücken gefülltes U-Rohr *a*, das zum Trocknen des Gases und zur Rückhaltung etwa vorhandener Kohlensäure dient. Es wird dieses mit der inneren Röhre [1]) des Daniell'schen Hahnes durch einen etwas längeren Kautschukschlauch verbunden, während durch die äussere Röhre dieses Hahns Sauerstoff zugeführt wird, der sich in dem gewöhnlichen Pepys'schen Gasometer *B* befindet und vorher schon von Kohlensäure völlig befreit worden ist. Die Trocknung desselben erfolgt in der U-Röhre *b*.

Das birnenförmige Glasgefäss *C*, in welchem die Verbrennung erfolgen soll, wird schief in ein entsprechend geformtes Sandbad gelegt und während der Operation durch einen untergestellten Brenner so warm gehalten, dass sich darin kein Wasser absetzen kann. Die Condensation des Wassers beginnt vielmehr erst in der tieferliegenden Verjüngung des Glasgefässes, von wo aus das Wasser nach dem Kugelrohre *c* abfliesst und sich in dessen unterem Theile sammelt. Der röhrenförmige Schenkel dieser Vorlage wird mit Bimssteinstücken lose gefüllt und die Röhre, sammt dem kurzen mit Messingfassung versehenen Verbindungsstück *b* (Fig. 79) und dem eingeschalteten Kautschukröhrchen, gewogen. Ebenso muss vor Beginn des Versuchs das Gewicht der andern Absorptionsapparate bestimmt worden sein. Es sind diess das Chlorcalciumrohr *d*, in welchem die Rückhaltung des Wassers vervollständigt wird, der Kaliapparat *e*, der zur Aufnahme der gebildeten Kohlensäure dient und die mit Kalistücken gefüllte U-Röhre *f*, welche einen etwa unabsorbirt gebliebenen Rest Kohlensäure, sowie übergegangenen Wasserdampf zurückhalten soll und welcher man zweckmässig eine zweite, in der Abbildung nicht angegebene Kaliröhre anfügt, deren Gewicht indessen in der Regel unverändert bleiben muss. Ebenso ist es rathsam, an Stelle des einen Chlorcalciumrohres *d*, deren zwei anzuwenden, welche natürlich beide vor Beginn des Versuchs gewogen werden müssen. Auch bei diesen gilt es als Regel, dass das Gewicht des zweiten unverändert bleibe.

[1]) Durch ein Versehen ist die Zuleitung der beiden Gase zum Daniell'schen Hahn in der Abbildung falsch dargestellt worden. Dieselbe muss in umgekehrter Weise erfolgen.

Fig. 80.

Das Kautschukrohr *g* vermittelt die Verbindung mit einem Aspirator, dessen Anwendung unerlässlich ist, wenn die Flamme des der Verbrennung unterliegenden Gases nicht verlöschen soll.

Ist der Apparat in beschriebener Weise zusammengestellt und im Uebrigen jede Vorbereitung getroffen worden, so beobachtet man Temperatur und Barometerstand und schreitet hierauf zur Ausführung des eigentlichen Versuchs.

Zunächst lässt man das brennbare Gas aus dem Daniell'schen Hahn austreten und entzündet es. Ueber die Grösse des Flämmchens, die wesentlich zum Gelingen des Versuchs beiträgt, lassen sich keine allgemeinen Vorschriften geben. Ist die Flamme bei Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Gasen zu gross, so können natürlich die Absorptionsapparate die Verbrennungsproducte nicht schnell genug aufnehmen und man erhält Verluste. Der Liebig'sche Kaliapparat erhitzt sich stark und die Folge davon ist, dass unnöthig viel Wasserdampf aus der Kalilauge in die mit festem Aetzkali gefüllten Röhren übergerissen wird. Andererseits muss man bei zu kleinem Flämmchen befürchten, dass es bei ganz schwachen Druckänderungen, wie solche bei Anwendung des Liebig'schen Kaliapparates nicht zu vermeiden sind, verlöscht. Bei Verbrennung von Leuchtgas regulirt man das Flämmchen so, dass es vor dem Zulassen des Sauerstoffs etwa 1 ^{cm} Länge zeigt, jedoch ist es bei Verbrennung kohlenstoff- und wasserstoffreicher Gase vortheilhaft, eine noch kleinere Flamme anzuwenden. Die Erfahrung lehrt hier am besten das Richtige treffen und schon nach einigen Versuchen ist man mit der Regulirung der Flammen vollständig vertraut.

Hat man die Flammengrösse regulirt, so lässt man durch die andere Röhre des Daniell'schen Hahnes reines Sauerstoffgas zutreten. Sofort verändert die Flamme Farbe und Ansehen, sie verkleinert sich beträchtlich und wird schärfer begrenzt. Bei genügendem Sauerstoffzutritt zeigt sie einen scharfbegrenzten Kern, der heller blau gefärbt ist, als der Flammenmantel, und welcher sich je nach der zugeführten Sauerstoffmenge ändert.

Zunächst ist es nun nöthig, den Aspirator in Wirksamkeit zu setzen und einen langsamen Luftstrom durch die Absorptionsapparate zu saugen. Dann bringt man den Daniell'schen Hahn rasch in das birnförmige Glasgefäss *C*, während man gleich-

zeitig den Stand des Gasometers abliest, und stellt den Verschluss durch Anziehen der Messingschraube her.

Das Flämmchen brennt jetzt in einer Sauerstoffatmosphäre und darf seine Länge und Farbe nicht wesentlich verändern. Wird es länger und weniger scharf begrenzt, so ist diess ein Zeichen, dass der Aspirator zu heftig saugt, ein Kleinerwerden deutet darauf hin, dass die Verbrennungsproducte und der überschüssige Sauerstoff nicht schnell genug weggeführt werden.

Nach einigen Versuchen kommt man dahin, dass nach der ersten Einstellung man weder die Hähne des Gasometers, noch die des Aspirators während des Versuchs zu verstellen braucht und dass das Flämmchen ruhig in seiner Atmosphäre weiterbrennt. Ist diess der Fall, so kann man sicher sein, dass die Verbrennung des Gases vollkommen erfolgt, da bei Sauerstoffmangel die Flamme sofort unruhig wird und ein fahles, mattes Ansehen zeigt. Grass vergleicht sie in diesem Falle mit der Flamme eines zurückgeschlagenen Gasbrenners, der sie auch im Ansehen ganz ähnelt.

Sollte sich während des Versuchs Wasser im Glasgefässe *C* absetzen, was besonders leicht an der Messingfassung des Daniell'schen Hahnes geschieht, so braucht man nur die betreffenden Stellen etwas stärker zu erwärmen.

Zur Ausführung einer Analyse verwendet man, je nach dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte des Gases, $^1/_2$ bis 3 Liter, wohl auch noch mehr desselben. Nach erfolgter Verbrennung schliesst man den Hahn des Gasometers ab und ermittelt durch eine abermalige Ablesung das Volumen des verwendeten Gases. Den Sauerstoffstrom ersetzt man durch einen Strom reiner trockner Luft, welchen man zweckmässig durch eine seitliche, für gewöhnlich durch Quetschhahn verschlossene Abzweigung der Sauerstoff-Zuleitungsröhre einführt, nachdem der Hahn des Gasometers *B* geschlossen worden ist. Dieses Durchleiten von Luft muss einige Zeit fortgesetzt werden, um aus dem Glasgefässe *C* Kohlensäure, Wasserdampf und Sauerstoff vollständig zu entfernen und man unterbricht dasselbe erst dann, wenn das letzte Kalirohr keine Gewichtsabnahme mehr zeigt.

Bevor man nun die vorgelegten Absorptionsgefässe wägen kann, hat man, da sie während der Verbrennung warm geworden, ihr vollständiges Erkalten abzuwarten. Die Gewichtszunahme derselben entspricht dem Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt des

untersuchten Gases in Gestalt von Wasser, beziehentlich Kohlensäure.

Das beim Verbrennen von Leuchtgas erhaltene Wasser reagirt zuweilen, wenn auch nur schwach, sauer. Diese Reaction rührt von einer Spur Salpetersäure her, die sich wahrscheinlich beim Verbrennen der geringen Mengen Ammoniak bildet, die im Leuchtgase enthalten sind. Dass diese Salpetersäurebildung nicht durch etwa vorhandenen atmosphärischen Stickstoff veranlasst wird, hat Grass dadurch nachgewiesen, dass er beim Verbrennen von Leuchtgas, dem absichtlich Luft zugemischt worden war, keine Vermehrung derselben bemerken konnte. Uebrigens ist das Auftreten der Salpetersäure ohne allen Einfluss auf das Ergebniss der Analyse; denn als Grass 60 g. Wasser, die bei einer langen Reihe von Versuchen gesammelt worden waren, mit Ammoniak neutralisirte und sie darauf in einem Platinschälchen verdunstete, erhielt er nur die geringe Menge von 4 mg. Ammoniumnitrat.

Da bei der Erdmann-Grass'schen Verbrennungsmethode verhältnissmässig grosse Gasvolumina verwendet werden, derart, dass bei einem einzigen Versuche bis zu 3 g. Wasser und ebensoviel Kohlensäure erhalten werden können, so vermindern sich selbstverständlich die Fehlerquellen bedeutend und die Resultate fallen demgemäss sehr genau aus. Beim Verbrennen von 3390 cc Wasserstoff, 1130 cc Sumpfgas, 678 cc Aethylen wurden fast genau die berechneten Mengen an Verbrennungsproducten erhalten. Kohlenoxydgas für sich allein vermag man nicht zu verbrennen, da das Flämmchen desselben bei der leisesten Bewegung verlischt. Dagegen erhielt Grass beim Verbrennen einer Mischung von Kohlenoxydgas mit Wasserstoffgas im Verhältniss von 1 : 10 vollkommen richtige Resultate.

Andere Methoden der Verbrennungsanalyse mittelst Sauerstoff sind, soweit sie die Untersuchung von Gasen betreffen, noch ungenügend erprobt. Verwendbar bei Ausführung quantitativer Gasverbrennungen dürfte voraussichtlich die Methode von A. Sauer [1]) sein, bei welcher die Verbrennung des Gases an der verengten Stelle eines Verbrennungsrohrs aus strengflüssigem Glase zu erfolgen hätte, während ihm Sauerstoff von derselben Seite her entgegengeleitet würde, nach welcher die Verbrennungs-

---

[1]) A. Sauer, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 12, 32; R. Fresenius, Anleit. z. quant. chem. Analyse, 6. Aufl., 2. Bd., 79.

producte abziehen. Zur Schwefelbestimmung im Leuchtgase ist der Sauer'sche Apparat schon verwendet worden und zwar war es dabei zur Verhütung von Explosionen nöthig, die Verbrennungsröhre anfänglich mit Kohlensäuregas zu füllen. Diess ist natürlich nicht thunlich, wenn es gilt, die vollkommene Elementaranalyse eines Gases, insbesondere eines kohlenstoffhaltigen Gases, vorzunehmen und es wäre zu versuchen, ob sich in solchem Falle die Explosionsgefahr durch anfängliches Zuleiten von reinem Stickstoff umgehen liesse. Jedenfalls wird es sich bei Gasverbrennungen sehr empfehlen, die Röhre, mit Ausschluss der verjüngten Stelle, an welcher brennbares Gas und Sauerstoff sich treffen, mit einer Substanz zu füllen, welche der Fortpflanzung ewaiger Explosionen entgegenwirkt und ausserdem durch Vergrösserung der Berührungsfläche, oder durch chemische Wirkung den Verbrennungsprocess selbst fördert und vervollständigt. C. M. Warren [1]) hat, als für diesen Zweck geeignet, die Füllung der Röhre mit Asbest empfohlen, welcher zur Entfernung seines Fluor- und Wassergehalts vorher erst in einem feuchten, dann in einem trocknen Luftstrom ausgeglüht werden muss. Der Asbest wird in kleine Stückchen zertheilt, die man in lockerem Zustande nach und nach in die Röhre bringt und denen man mit Hilfe eines steifen Eisendrahtes gleichförmige Lage giebt. Von besonderer Wichtigkeit ist hierbei die Anordnung des Asbestes an den Wandungen der Röhre; ist diese richtig ausgeführt, so erfolgt die geeignete Füllung in der Mitte von selbst. Es ist deshalb erforderlich, dass man die Röhre während des Füllens fortwährend in der Hand dreht und dadurch veranlasst, dass der dünne Eisenstab in runden Bahnen an der Rohrwandung hingleitet. Unter gelindem Anklopfen mit demselben giebt man dabei den Asbesttheilchen die richtige Lage, so dass nur wenig leere Zwischenräume entstehen, die Füllung aber doch so lose ausfällt, dass das Gas später in seinem freien Durchgang nicht behindert wird.

Noch zweckmässiger dürfte es sein, die Verbrennungsröhre statt mit Asbest, mit Platinschwamm, oder mit platinirtem Asbest zu füllen, wie letzteres von Ferdinand Kopfer [2]) vorgeschlagen worden ist. Bekanntermaassen besitzt feinzertheiltes

---

[1]) C. M. Warren, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 3, 272.

[2]) Ferdinand Kopfer, Journ. of chem. Soc., May 1876; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch., 1876, 1377.

Platin in hohem Grade das Vermögen, Gase, besonders auch Sauerstoffgas, auf seiner Oberfläche zu verdichten und infolge dessen äusserst energische Verbrennungserscheinungen hervorzurufen. Der platinirte Asbest, wie man ihn durch Schütteln von Platinschwarz mit lockerem, wolligem Asbest in einem Präparatenglas erhält, zeigt diese Wirkung in ausgezeichneter Weise.

Coquillion[1]) hat beobachtet, dass brennbare Gase, namentlich Wasserstoff und Kohlenwasserstoff, bei Gegenwart von Sauerstoffgas durch einen rothglühenden, spiralförmig gewundenen Palladiumdraht zur vollständigen Verbrennung gelangen. Das glühende Palladium vermag also den electrischen Funken des Euidiometers mit Erfolg zu ersetzen, nur erfolgt die durch dasselbe herbeigeführte Vereinigung ohne Verpuffung und selbst das Sauerstoff-Wasserstoffgemisch detonirt damit nur schwach. Coquillion suchte diesen Umstand practisch zu verwerthen und construirte einen Apparat, den er Grisoumeter nennt und welcher dazu dienen soll, den Gehalt der Luft an Grubengas in den Steinkohlenbergwerken genauer zu ermitteln, als diess durch die Sicherheitslampe möglich ist. Die Untersuchung kann entweder in der Grube selbst, oder über Tage erfolgen und zwar bedient man sich hierbei zweier verschiedener Constructionen. Im Becken von Saint-Etienne sollen diese Apparate mit sehr gutem Erfolg in Anwendung gekommen sein und Coquillion ist der Meinung, dass mit ihrer Hilfe viele Fragen beantwortet werden dürften, die zur Zeit noch der Lösung harren. Diess gilt namentlich vom Einfluss des atmosphärischen Luftdrucks auf die Entwickelung der Schlagwetter und deren Vertheilung an verschiedenen Punkten des Abbaues. Voraussichtlich würden durch fortgesetzte Untersuchungen der Grubenluft mittelst des Grisoumeters bessere Ventilation, grössere Sicherstellung gegen den Eintritt von Explosionen und damit eine Abnahme der Unglücksfälle zu erreichen sein, eine Ansicht, der sich Fachleute zur Zeit noch nicht anschliessen. (Vgl. S. 21.) Nach Coquillion würden sich ferner nicht nur brennbare, sondern auch manche nicht brennbare, sauerstoffhaltige Gase, sowie Sauerstoff selbst, bestimmen lassen, indem man sie, mit überschüssigem Wasserstoff gemischt, der Einwirkung der glühenden Palladiumspirale aussetzt.

---

[1]) Coquillion, Compt. rendus, 1877, t. 84, 458.

Inwieweit es möglich sein wird, den Theergehalt der Heizgase und die durch denselben bedingte Vermehrung des Heizeffects letzterer auf dem Wege der Verbrennung zu bestimmen, muss durch noch anzustellende Versuche entschieden werden. Saugt man solche Gase am Orte ihrer Entstehung durch eine lange, mit lockerem Asbest gefüllte und gleichzeitig gut zu kühlende Glasröhre, so schlägt sich ihr Theergehalt mit ziemlicher Vollkommenheit auf den Asbest nieder. Nach dem Durchsaugen eines durch Messung der aus dem Aspirator abgeflossenen Wassermenge zu bestimmenden Gasvolumens schiebt man die Asbeströhre in ein weiteres Verbrennungsrohr, leitet in dieses von der einen Seite reinen Sauerstoff, während man an das andere Ende ein Chlorcalciumrohr und einen Kaliapparat anlegt und erhitzt die Verbrennungsröhre langsam, von hinten nach vorn vorschreitend, wobei der abgesetzte Theer zur Verbrennung gelangt. Man verdrängt hierauf den Sauerstoff durch einen trocknen Luftstrom und ermittelt die Gewichtszunahme der Absorptionsgefässe; diejenige des Kaliapparates entspricht der Menge des vorhanden gewesenen Kohlenstoffs in Gestalt von Kohlensäure, die des Chlorcalciumrohrs der durch die Verbrennung des Wasserstoffs gebildeten und der ursprünglich vorhanden gewesenen Wassermenge. Aus den so gewonnenen Daten lässt sich ein wenigstens annähernd richtiger Schluss auf den Theergehalt des Gases ziehen, namentlich wenn man die durchschnittliche Zusammensetzung des unter den obwaltenden Vergasungsverhältnissen aus der verwendeten Kohlensorte entstehenden Theers kennt. C. Stöckmann [1]) hat bei seinen Untersuchungen der zum Betrieb von Schweiss- und Martinöfen angewendeten Generatorgase deren Theergehalt ebenfalls berücksichtigt, wobei er in ähnlicher Weise verfuhr. Er füllte das Saugrohr ebenfalls lose mit Asbest und schob diesen, nachdem er sich mit Theer beladen, in eine Verbrennungsröhre, erhitzte ihn im Sauerstoffstrom und fing die Verbrennungsproducte im gewogenen Chlorcalciumrohr und Kaliapparat auf.

Um den Schwefelgehalt des Leuchtgases in absorbirbare Schwefelsäure umzuwandeln und als solche zu bestimmen, hat sich G. Brügelmann [2]) ebenfalls der Verbrennungsmethode mit Sauerstoffgas bedient. Das zu untersuchende Gas wird in einem

[1]) C. Stöckmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 14, 54.
[2]) G. Brügelmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 15, 175.

Glasballon von etwa 10 Liter Inhalt (S. 81) aufgesammelt und gemessen und hierauf durch zufliessendes Wasser aus dem Ballon nach der Verbrennungsröhre verdrängt, wo es an der Eintrittsstelle mit dem die Verbrennung bewerkstelligenden Sauerstoff zusammentrifft. Zwischen beide schaltet man eine kleine Waschflasche ein und der durch Schraubenquetschhahn zu regulirende Wasserzufluss wird so lange fortgesetzt, bis das Wasser in dieses Waschgefäss übertritt, somit das Gas vollständig aus dem Glasballon verdrängt ist. Die geringe zuletzt in der Waschflasche verbliebene Gasmenge führt man schliesslich durch Zuleiten von Sauerstoff ebenfalls in die Verbrennungsröhre über. Vor Beginn der Verbrennung muss die Röhre bereits mit Sauerstoff gefüllt sein und zwar öffnet man den Hahn des Sauerstoffgasometers so weit, dass etwas über 100 ^{cc} Gas in der Minute ausströmen. Während der Verbrennung selbst muss ebenfalls stets überschüssiger Sauerstoff vorhanden sein, es dürfen also am entgegengesetzten offnen Ende der Röhre keine brennbaren Zersetzungsproducte entweichen. Es geben sich solche durch das Auftreten eines schwachen Flämmchens kund und so wie ein solches erscheinen sollte, hat man den Zufluss des Leuchtgases unverweilt zu mässigen.

In der Verbrennungsröhre erfolgt gleichzeitig die Zurückhaltung des hier einzig in Betracht kommenden Verbrennungsproductes, der gebildeten Schwefelsäure. Es hat dieses Rohr etwa 48 ^{cm} Länge und 12 ^{mm} Weite und seine Füllung beschreibt G. Brügelmann in folgender Weise:

Das eine Ende des Rohres wird mit geeignet zusammengebogenem Platinblech geschlossen, welches man etwa 2 ^{cm}. weit einschiebt und welches sich ziemlich fest, so dass es einen gewissen Halt hat, an die Wandungen des Rohres anlegen muss. Hierauf wird, damit dieselbe möglichst dicht zu liegen kommt, unter gelindem Aufklopfen des Rohres eine 10 ^{cm} lange Schicht von gekörntem Aetzkalk (erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Kalk) eingefüllt und der noch leere Theil des Rohres alsdann sorgfältig von anhaftenden Kalktheilchen gereinigt. Weiter fügt man eine etwa 5 ^{cm} lange Lage in ihrer Grösse dem Rohrdurchmesser angepasster Glasstückchen ein, welche man in bekannter Weise mit einem Schlüssel von einem strengflüssigen Verbrennungsrohre abbrechen kann und endlich eine lockere, aber doch dichte 20 ^{cm} lange Schicht von feinfaserigem Asbest. Die Glasstückchen, welche einmal den Zweck haben, der Kalkschicht

den erforderlichen Halt zu geben, dann aber auch dieselbe vor einer Verunreinigung durch Asbestfasern schützen sollen, kann man vortheilhaft durch ein passend zusammengebogenes Platinblech ersetzen. Das Platin wird zwar bei der Verbrennung etwas angegriffen, doch nicht so bedeutend, dass man seine Anwendung umgehen müsste; die Resultate werden gar nicht dadurch beeinflusst. Die Kalkschicht muss so dicht und fest liegen, dass sich an keiner Stelle derselben ein Canal bilden kann, denn sonst sind Verluste zu befürchten. Der Asbest wird vor seiner Verwendung zweckmässig gut ausgeglüht.

Das in dieser Weise vorbereitete Rohr wird nun so in einen Verbrennungsofen gelegt, dass etwa 3 ^{cm} aus demselben hervorragen und dass die zur Aufnahme des Rohres bestimmte Eisen- oder Thonrinne oder sonstige Unterlage nur den Theil desselben unterstüzt, welcher die Kalkschicht, die 5 ^{cm} lange Lage von Glasstückchen oder das dieser entsprechende Platinblech, sowie 1 ^{cm} von der Asbestschicht enthält. Die übrigen 19 ^{cm} derselben und der kleine leer gebliebene Theil des Rohres ruhen frei im Ofen. Die Kalkschicht und die 5 ^{cm} lange Lage von Glasstückchen, oder das Platinblech und 1 ^{cm} der Asbestschicht werden hierauf zum Glühen erhitzt. Sobald diess erreicht, wird das Rohr mittelst eines doppelt durchbohrten, gut passenden Kautschukpfropfens geschlossen, in welchen zwei Glasröhren von nur geringem Durchmesser eingepasst sind und durch deren eines der Sauerstoff, durch deren anderes das zu untersuchende Leuchtgas zugeführt wird. Die Röhrchen ragen nicht viel weiter als der Kautschukpfropfen in das Verbrennungsrohr und sind an der Seite, an der die beiden Gase in dasselbe eintreten, in der Weise rundgeschmolzen, dass nur eine kleine Oeffnung bleibt. Das eine Röhrchen wird durch einen Kautschukschlauch mit der Waschflasche eines, reines Sauerstoffgas enthaltenden Gasometers in Verbindung gesetzt, das andere Röhrchen verbindet man durch ein Glasrohr mit der schon erwähnten kleinen, etwa zu einem Drittel mit Wasser gefüllten Waschflasche, diese wieder mit dem Glasballon, welcher das zu untersuchende Gas enthält und den Ballon endlich mit dem Behälter, in welchem sich das zur Verdrängung des Gases erforderliche Wasser befindet. Das Zuströmen der beiden Gase lässt sich an den eingeschalteten Waschflaschen leicht beobachten und durch Schraubenquetschhähne reguliren. Die Rohrverbindungen, welche das zu verbrennende Leuchtgas zu passiren hat, stellt man am zweckmässigsten aus

Glas her und vermeidet jedenfalls die Anwendung langer Kautschukschläuche, um einer möglichen Einwirkung der im Leuchtgase enthaltenen Schwefelverbindungen auf das Kautschuk vorzubeugen.

Die Verbrennung selbst erfolgt in der oben beschriebenen Weise ruhig und gefahrlos und ist beendet, wenn das zuletzt vorzunehmende Durchleiten von blossem Sauerstoffgas durch das Verbrennungsrohr so lange gedauert hat, dass sich am Ausgangsende des letzteren ein glimmender Spahn entflammt. Man erhitzt dann die Asbestschicht ihrer ganzen Länge nach zum Glühen und kann hierauf den Versuch unterbrechen.

Der gesammte Schwefelgehalt des verbrannten Leuchtgases findet sich nun in Gestalt von Schwefelsäure in der Kalkschicht gebunden vor. Um ihn zu bestimmen, verfährt G. Brügelmann in folgender Weise:

Da wo sich das Platinblech oder die Glasstückchen und die Asbestschicht berühren, wird mittelst einiger darauf gebrachter Tropfen Wasser das noch heisse Verbrennungsrohr vorsichtig zum Springen gebracht und nach dem Erkalten der Theil desselben, welcher die Kalkschicht enthält, von den noch anhaftenden Glassplittern und Asbestfasern, sowie auch an seiner Aussenseite, gründlich gereinigt.

Die letzten an dem Ende des Rohres, an dem der Sauerstoff während der Operation austrat, befindlichen 2 cm der Kalkschicht entleert man in ein besonderes Becherglas, nachdem man mit einem starken, hakenförmig umgebogenen Drahte das den Verschluss bildende Platinblech behutsam entfernt hat. Man nimmt diess am besten über einem Bogen Glanzpapier vor, wobei man das Rohr stets horizontal hält, oder es auch fest auf das Glanzpapier auflegt. Die erwähnten 2 cm der Kalkschicht, die man besonders hierauf prüft, dürfen keine Spur von Schwefelsäure enthalten, wenn die Verbrennung gut verlaufen ist und die Kalkschicht die erforderliche Beschaffenheit gehabt hat. Durch diese geforderte Prüfung der letzten 2 cm der Kalkschicht erhält man, vorausgesetzt, dass sonst keine Fehler in der Untersuchung vorkommen, bereits ehe man zur Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure schreitet, Aufschluss darüber, ob die Analyse zu einem richtigen Resultate führen wird, oder nicht. Findet sich in den letzten 2 cm der Kalkschicht Schwefelsäure, so muss man auf Verluste gefasst sein, sofern man die Bestimmung

durchführt; es ist daher das Richtige, in diesem Falle die Operation ohne Weiteres zu wiederholen.

Das noch im Rohr Befindliche wird schliesslich in ein Glas gebracht, in Wasser und Chlorwasserstoffsäure gelöst und die vorhandene Schwefelsäure, nach nöthigenfalls vorausgegangener Filtration, nach den bekannten Regeln mit Chlorbarium gefällt.

Nach Brügelmann's Angabe dürfte ein Quantum von 10 Liter Leuchtgas in allen Fällen für die Bestimmung des Schwefels genügen. Zwar lassen sich nach der angegebenen Methode auch grössere Gasvolumina verbrennen, doch dauert dann die Verbrennung sehr lange, der Sauerstoffverbrauch wird ein ausnehmend grosser und die Operation verliert an Sicherheit. Jedenfalls ist es nicht zweckmässig, sich zum Abmessen des Gases noch grösserer Ballons zu bedienen, sondern in Fällen, wo bedeutende Gasvolumina verbrannt werden müssen, lieber mehrere Ballons von 10 Liter Capacität anzuwenden und deren Gasinhalt in demselben Rohre unmittelbar hintereinander der Verbrennung zu unterwerfen. Vielleicht würde es auch geeignet sein, sich in solchen Fällen eines Blochmann'schen Gasometers oder einer Gasuhr zum Abmessen des Gases zu bedienen.

c) Gasverbrennung unter Anwendung von Luft.

Es ist durchaus nicht in allen Fällen nöthig, die Verbrennung von Gasen durch reinen Sauerstoff zu bewerkstelligen, es lässt sich dieser vielmehr unter Umständen auch durch atmosphärische Luft ersetzen. Allerdings hat man hierbei zu berücksichtigen, dass die entstehenden Verbrennungsproducte durch Stickstoff verdünnt erhalten werden und infolge dessen die Absorptionsmittel nicht so rasch und kräftig auf dieselben einzuwirken vermögen. Deshalb scheint es geboten, alle Gasverbrennungen mittelst Luft etwas langsamer verlaufen zu lassen, ausserdem aber auch die Berührung des brennbaren Gases mit der Luft zu einer möglichst innigen zu machen und ihr wohl auch durch Vorlegung einer glühenden Schicht von Kupferoxyd, platinirtem Asbest oder Platinschwamm nachzuhelfen.

Wir verdanken R. Fresenius[1]) eine ausgezeichnete Methode zur Ueberführung brennbarer Gase in absorbirbare Verbrennungsproducte auf einem der Elementaranalyse ähnlichen Wege. Der zur Ausführung derselben dienende Apparat ist in Fig. 81

[1]) R. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 3, 339.

abgebildet und seine Handhabung ergiebt sich aus dem Nachstehenden.

Im Gasometer *A* befindet sich reine, an einem geeigneten Orte im Freien aufgefangene, nicht aber dem Laboratorium entnommene, atmosphärische Luft, während der oben geschlossene Glascylinder *B* ein genau abgemessenes Volumen des zu untersuchenden Gases, durch Wasser abgesperrt, enthält. Man verwendet verhältnissmässig geringe Gasmengen, etwa 100 ^{cc} zur Untersuchung und nimmt ihre Messung unter sorgfältiger Beobachtung des Barometer- und Thermometerstandes vor. Zur Ableitung des Gases aus *B* dient die bis zur Wölbung der Glocke emporreichende enge Glasröhre *c*, welche durch den Quetschhahn *d* abgesperrt werden kann; ebenso ist das Luftzuführungsrohr *a* durch einen Quetschhahn *b* abschliessbar, welcher mit Schraube versehen sein muss. Beide Röhren vereinigen sich in dem weiteren Rohre *D* und ihr Gemenge tritt von da aus in die U-Röhren *E* und *F*, deren erste Natronkalk, die zweite aber Chlorcalcium enthält. Die Verbrennung des Gases erfolgt in dem etwa 30 ^{cm} langen, nicht zu weiten Verbrennungsrohr *C*, welches mit grobkörnigem Kupferoxyd ohne Canal gefüllt ist. Man hält dieses Kupferoxyd dicht zusammen, indem man von beiden Seiten des Rohres 7 ^{cm} lange Pfropfen von erst in feuchter, dann in trockner Luft ausgeglühtem Asbest einschiebt. Das Rohr liegt in einer Eisenrinne auf Asbest, oder erhält eine Drahtnetzumhüllung und wird durch einen mehrfachen Gasbrenner zum mässigen Glühen erhitzt. Das bei der Verbrennung wasserstoffhaltiger Gase gebildete Wasser wird in dem gewogenen Chorcalciumrohre *G*, die entstehende Kohlensäure in *H* zurückgehalten. Letzteres Rohr, welches vor Beginn des Versuchs ebenfalls gewogen werden muss, wird zu drei Vierteln mit gutem körnigem Natronkalk, zu einem Viertel (am Ausgangsende) mit Chlorcalcium gefüllt. Der Kautschukschlauch *e* führt nach einem Aspirator, doch muss das nach diesem entweichende Gas vor Eintritt in denselben erst eine Schicht Chlorcalcium, dann eine Schicht Natronkalk durchstreichen, damit weder Wasserdampf, noch Kohlensäure von aussen in den Apparat eintreten kann. Ein diesem Zweck genügendes Schutzrohr kann man sich herstellen, indem man den einen Schenkel einer U-Röhre mit Chlorcalcium, den anderen mit Natronkalk füllt und letztgenannten mit dem Aspirator verbindet.

Alle Kautschukverbindungen sind mit Hilfe kleiner Schlauch-

Fig. 81.

stücken von nicht vulcanisirtem Kautschuk herzustellen; nöthigenfalls hat man die Schläuche mit verdünnter Natronlauge auszukochen, worauf sie sorgfältig gewaschen und getrocknet werden müssen.

Bevor man die Verbrennung des in *B* enthaltenen Gases beginnen kann, ist es nöthig, die Füllung der Verbrennungsröhre in einem reinen Luftstrom auszuglühen. Man nimmt deshalb die vorgelegten Absorptionsgefässe *G* und *H* vorläufig wieder ab, bestimmt ihr Gewicht, verschliesst sie an den Enden mit Kautschukkäppchen und stellt sie einstweilen bei Seite. Dann verbindet man das Verbrennungsrohr *C* mit dem am Aspirator befindlichen Schutzröhrchen und öffnet, während *b* und *d* geschlossen bleiben, den Ausflusshahn des Aspirators, um sich zunächst von dem vollständigen Schlusse des Apparates zu überzeugen. Hört der anfängliche Ausfluss des Wassers bald von selbst auf, so kann man völliger Dichtheit sicher sein und man beginnt dann, den Schraubenquetschhahn *b* ein wenig zu öffnen, so dass der Aspirator wieder zu tropfen beginnt und ein reiner, trockner Luftstrom durch die Verbrennungsröhre gesaugt wird. Nun beginnt man diese zu erhitzen, so dass sie in gelindes Glühen kommt, und schaltet, wenn dies eingetreten, die Röhren *G* und *H* wieder ein, wobei man Sorge trägt, *G* durch einen vorgestellten Schirm vor Erhitzung zu schützen. Bevor man die Verbrennung des Gases vornimmt, lässt man noch etwa 2 Liter Luft durch die Röhre gehen und controlirt darauf das Gewicht der Röhren *G* und *H*. Dasselbe darf nicht zugenommen haben; wäre diess der Fall, so muss das Ausglühen des Kupferoxyds im Luftstrome noch länger fortgesetzt und die Controle wiederholt werden. Sobald Constanz eingetreten ist und die Röhren *G* und *H* wieder vorgelegt und durch erwähnten Schirm vor der Hitze des Gasbrenners geschützt worden sind, öffnet man, während *b* geschlossen bleibt, *d* ein wenig, so dass das in *B* befindliche Gas angesaugt wird und in die Röhren *D*, *E*, *F* u. s. w. gelangt. Falls eine Blase des Gases in der Glockenwölbung über dem emporgestiegenen Wasser stehen bleiben sollte, so schliesst man den Hahn *d* ab und lässt aus einem Fläschchen eine kleine Quantität reine Luft in *B* emporsteigen, die man dann wieder durch vorübergehendes Oeffnen des Hahnes *d* absaugt. Dieses Ausspülen der Röhre mit Luft kann man mehrmals wiederholen und zuletzt gestattet man, dass auch noch etwas Wasser in die Röhre *D* tritt, der man dann etwas Neigung giebt, so dass die

Mündungen der Röhren *a* und *c* eben durch Wasser abgeschlossen sind. Wenn diess geschehen, schliesst man den Quetschhahn *d*, öffnet aber gleich darauf den Schraubenquetschahn *b* ein wenig, so dass die austretenden Luftblasen langsam durch das nach *D* übergetretene Wasser streichen. Die nachdrängende Luft führt hierbei das in den Röhren *D*, *E* und *F* vertheilte, mit deren Luftinhalt gemischte Gas in das Verbrennungsrohr *C* über, wo dasselbe hinlänglich Gelegenheit findet, sich mit Sauerstoff zu vereinigen. So lässt man etwa 2 Liter Luft durch den Apparat gehen und wägt darauf die Absorptionsröhren *G* und *H* auf das Genaueste, nachdem sie sich auf ihre ursprüngliche Temperatur abgekühlt haben. Aus der Gewichtszunahme von *G*, dem entstandenen Wasser entsprechend, berechnet man den Wasserstoffgehalt, aus derjenigen von *H*, der gebildeten Kohlensäure entsprechend, den Kohlenstoffgehalt des Gases.

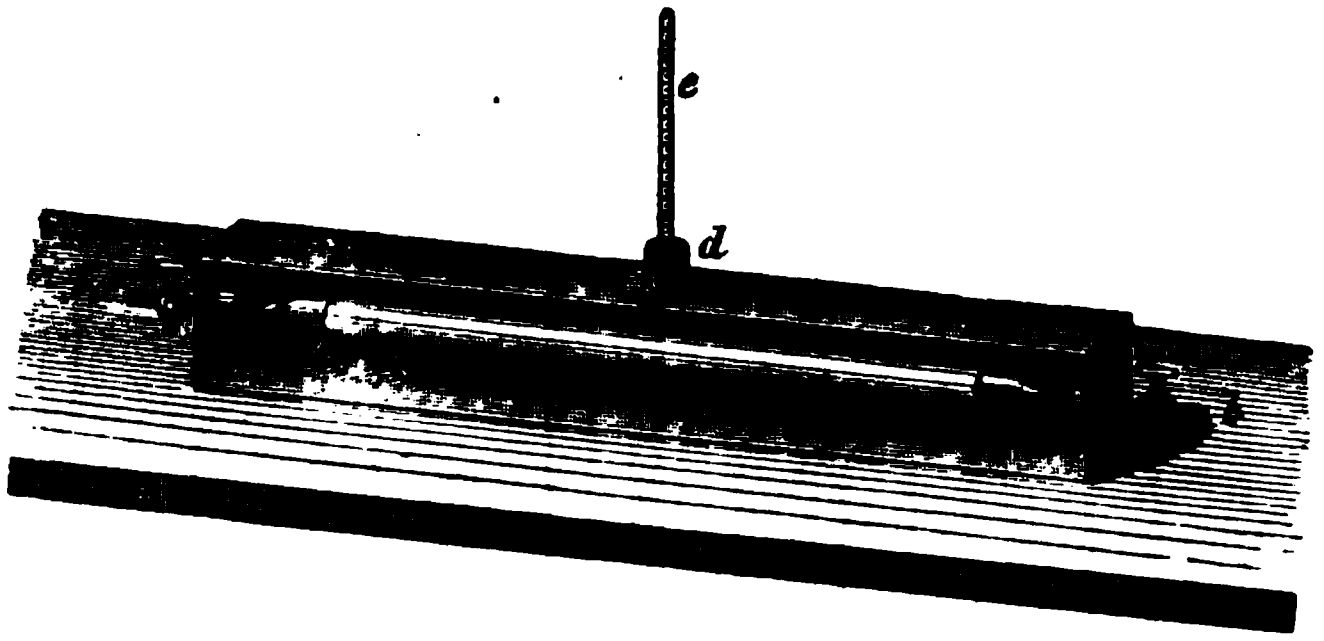
Der Apparat ist nun wieder für eine unmittelbar darauffolgende Gasverbrennung vorgerichtet, denn die Absorptionsröhren bedürfen erst nach mehreren Versuchen neuer Füllung.

Da man bei dieser Methode mit nur geringen Gasmengen arbeitet, so muss man bei ihrer Ausführung, sowie beim Abmessen des Gases und dem Wägen der Apparate sehr sorgfältig zu Werke gehen, kann sich aber auch vollkommen auf ihre Richtigkeit verlassen. Fresenius unterwarf ein Gemenge von 2 Vol. atmosphärischer Luft und 1 Vol. leichtem Kohlenwasserstoffgas der Verbrennung und erhielt dabei ausgezeichnet übereinstimmende Resultate, obwohl nur 18 bis 112 ^{cc} oder 4 bis 23 ^{mg} des Gasgemisches der Untersuchung unterworfen wurden.

Zur genauen Abmessung des zu untersuchenden Gases empfiehlt Fresenius insbesondere in solchen Fällen, wo die Beschaffenheit des Gases eine Berührung desselben mit Wasser nicht gestattet, die Anwendung der in Fig. 82 abgebildeten, bereits S. 84 näher beschriebenen Maassröhre. Man schaltet dieselbe, ohne sie aus dem Kasten *c*, mit dem sie ein Ganzes bildet, zu nehmen, zwischen die Trockenröhre *F* und das Verbrennungsrohr *C* (Fig. 81) ein. Ist das zu verbrennende Gas wasser- und kohlensäurehaltig, wie diess z. B. bei Generatorgasen, Gichtgasen u. dgl. der Fall sein wird, so muss dasselbe, bevor es in die Verbrennungsröhre eintreten darf, zunächst ein Chlorcalciumrohr und dann eine U-Röhre passiren, deren Eintrittsschenkel Natronkalk, deren Ausgangsschenkel Chlorcalcium enthält. In diesen Röhren erfolgt die Zurückhaltung, nach Befinden auch

die Gewichtsbestimmung, der erwähnten Beimengungen, in welch' letzterem Falle dieselben vor und nach dem Versuch gewogen werden müssen. Die Röhre *c* kommt bei dieser Abänderung in Wegfall, dem Rohr *D* giebt man von Anfang an eine nach hinten geneigte Lage und bringt in dasselbe eben so viel Wasser, dass das Rohr *a* durch dasselbe gesperrt wird.

Fig. 82.



Hat man sich vom dichten Schlusse des Apparates überzeugt, die Ausglühung von *C* zu Ende geführt und die Vorlagen *G* und *H* gewogen, so öffnet man, um die Verbrennung einzuleiten, zuerst den dem Rohre *C* zugekehrten Hahn der Maassröhre, dann auch den anderen und endlich den Schraubenquetschhahn *b*, letzteren aber nur so weit, dass die Luftblasen das in *D* befindliche Sperrwasser in langsamem Strome durchstreichen. Auf diese Weise führt man 2 bis 3 Liter Luft zu und kann dann sicher sein, dass alles Gas zur Verbrennung gelangt ist.

Fresenius hat auch mit dieser sinnreichen Abänderung des Verfahrens, welche er u. A. bei der Analyse des Leuchtgases anwendete, ausserordentlich scharfe Resultate erhalten und bemerkt ausdrücklich, dass ihm im Verlaufe vieler Versuche nie Explosionen vorgekommen sind, da der nur schwach erhitzte Asbestpfropfen die rückschreitende Fortpflanzung der Entzündung gänzlich hindert.

Die rasche Einbürgerung, deren sich der Orsat'sche Apparat zu erfreuen hatte, veranlassten dessen Erfinder, demselben eine Umgestaltung zu geben, mit deren Hilfe es möglich werden sollte, auch brennbare Gase zu bestimmen, indem man dieselben der Verbrennung unterwarf und die Verbrennungsproducte zur Absorption brachte. Es konnte sich hier nur um die Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen handeln; von

diesen geht der Wasserstoff bei der Verbrennung in Wasser über, verschwindet also scheinbar und ergiebt sich aus der eintretenden Volumenabnahme; Kohlenwasserstoffe dagegen bilden bei der Verbrennung neben Wasserstoff Kohlensäure und diese lässt sich leicht absorptiometrisch bestimmen.

Fig. 83.

Orsat's Apparat zur industriellen Gasverbrennungsanalyse (Appareil complet pour l'analyse des hydrocarbures) [1]) ist in Fig. 83 abgebildet. Messröhre und Wasserflasche, Saug- und Absorptionsrohre sind genau dieselben, wie sie S. 163 beschrieben wurden, wie denn überhaupt der links von der Messröhre gelegene Theil vollkommen dem in Fig. 75 abgebildeten, gewöhnlichen Orsat'schen Apparate gleicht. Hat man nun mit Hilfe dieses Theiles in bekannter Weise die in einem Gasgemenge enthaltenen, direct absorbirbaren Bestandtheile, Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd, volumetrisch bestimmt, so wird der zuletzt in der Messröhre verbliebene Gasrest, neben dem selten fehlenden Stickstoff, die etwa vorhandenen brenn-

[1]) M Orsat, Note sur l'analyse industrielle des gaz, Paris, Dunod, Quai des Augustins, 49, S. 19.

baren Gasarten, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff, enthalten. Um deren Verbrennung zu bewerkstelligen, bedient man sich des rechts von der Messröhre gelegenen Theiles des Apparates.

Es besteht dieser aus einer Verlängerung *a* des Horizontalrohres, welche einen die Verbindung mit der Messröhre herstellenden oder unterbrechenden Hahn *b* trägt und mit einem kleinen verticalen Schlangenrohr *c* aus Platin in Communication steht. Das andere Ende dieses Platinrohres mündet in ein den Absorptionsröhren gleichgestaltetes U-Rohr *d*, das mit Wasser gefüllt ist und zur Aufnahme, beziehentlich Wiederabgabe des Gases aus und nach der Messröhre bestimmt ist. Ausserdem befindet sich in der Rohrverlängerung *a* vor dem Hahne *b* eine ebenfalls durch Hahn abschliessbare Tubulatur, an welche ein zweites U-Rohr *e* stösst. Dieses enthält ein Zinkplättchen und verdünnte Schwefelsäure und der entwickelte Wasserstoff drängt, in dem einen Schenkel aufsteigend, die Flüssigkeit im anderen empor. Analog der Einrichtung des Döbereiner'schen Platinfeuerzeugs bietet dieses U-Rohr eine stete Quelle reinen Wasserstoffs. *f* ist ein Gasbrenner, mit dessen Hilfe die Platinspirale *c* zum Glühen gebracht werden kann, der Hahn *g* führt das zu seiner Speisung erforderliche Leuchtgas zu.

Das bei der Bestimmung angewendete Princip ist folgendes:

Das Gas wird mit überschüssigem Sauerstoff derart verbrannt, dass man es mit Luft gemengt durch das zum Rothglühen erhitzte capillare Platinrohr leitet. Der Ueberschuss an Stickstoff und die Capillarität des Rohres lassen keine Explosion befürchten. Um vollständige Verbrennung zu erreichen, ist ein Mischen des zu analysirenden Gases mit einem hinreichenden Quantum Wasserstoff unerlässlich, welches letztere jedoch so bemessen sein muss, dass unter allen Umständen ein Ueberschuss von Luft vorhanden ist.

Der genaueren Ablesung halber muss bei dieser Bestimmung die Messröhre 200 Theilstriche tragen. Mit den abgemessenen 200 Theilen Gas verfährt man, wie bereits erwähnt, im linken Theile des Apparates ganz wie früher beschrieben und von dem, ausser Stickstoff, alle Kohlenwasserstoffverbindungen enthaltenden Rückstande verwendet man zur Verbrennung nicht mehr als 40 bis 50 Theile, indess das übrige Gas für etwa später vorzunehmende Controlbestimmungen in das als Reservoir dienende, Pyrogallussäure enthaltende U-Rohr gebracht wird. Zu diesen 40 bis 50 Theilen Gas lässt man, je nach der erwarteten Menge von Kohlenwasserstoffen, 10 bis 15 Theile Wasserstoff treten und

mischt dann mit Hilfe der Aspiratorflasche durch den Hahn *h* 130 bis 140 Theile atmosphärische Luft zu. Dann leitet man das Gemenge langsam durch die glühende Platinspirale und vermeidet sorgsam eine Verdichtung von Feuchtigkeit in demselben, was ein Springen des Glasrohrs *a* zur Folge haben könnte. Nach zwei- bis dreimaligem Durchleiten ist die Verbrennung beendet. Lässt man nach dem Verlöschen der Lampe *f* das Gas noch einigemale durch das rasch erkaltende Platinrohr passiren. so ist es abgekühlt und messbar. Die eingetretene Contraction wird nun abgelesen. Im verbrannten Gase bestimmt man hierauf die Kohlensäure im links gelegenen Theile des Apparates mit Kalilauge, den verbliebenen Sauerstoff mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Ist überhaupt kein Sauerstoff mehr vorhanden, so steht zu befürchten, dass die Verbrennung keine vollständige war, und man hat dieselbe in solchem Falle entweder mit einem frischen Quantum Luft und Wasserstoff zu wiederholen oder, was empfehlenswerther ist, mit dem noch übrigen, einstweilen im Sauerstoff-Absorptionsgefässe aufbewahrten Gase eine neue Analyse vorzunehmen.

Auf die beschriebene Weise sind nun Kohlenstoff in Kohlensäure, Wasserstoff in Wasser übergeführt worden. Die Menge der Kohlensäure findet man absorptiometrisch, die des Wasserdampfes durch eine sehr einfache Rechnung. Wurden *p* Theile Luft angewendet, so entsprechen diese 0,21 *p* Theilen Sauerstoff und 0,79 *p* Theilen Stickstoff. Nun hat der Sauerstoff den dem Gemenge zugefügten Wasserstoff, sowie den Wasserstoff und den Kohlenstoff der Kohlenwasserstoffe oxydirt, während ein Rest desselben unverändert übrig geblieben ist. Von diesen vier Mengen ergeben sich drei unmittelbar, denn

1) der zugefügte Wasserstoff brauchte zum Verbrennen sein halbes Volumen Sauerstoff;
2) der Kohlenstoff erforderte dasselbe Volumen Sauerstoff, als das der gebildeten Kohlensäure beträgt und diese war absorptiometrisch bestimmt worden;
3) der zum Schluss noch vorhandene Sauerstoff wurde ebenfalls direct bestimmt.

Man kennt demnach die Sauerstoffmenge, die zum Verbrennen des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffverbindungen nöthig war, und da dieser Sauerstoff ein Volumen Wasserdampf liefert, das doppelt so gross ist, als sein eigenes, so lässt sich

der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffverbindungen seinem Volumen oder Gewicht nach leicht berechnen.

Auch das Gesammtvolumen der Kohlenwasserstoffe ist berechenbar. Nach Vollendung der Verbrennung und aller Absorptionen enthält die Messröhre nur noch Stickstoff, der theils aus dem analysirten Gase, theils aus der zugebrachten atmosphärischen Luft stammt. Die Menge dieses letztgenannten Antheils ist 0,79 p; daraus ergiebt sich die Menge des im Gase enthalten gewesenen Stickstoffs und da man vor dem Verbrennen die Menge von Stickstoff und Kohlenwasserstoffverbindungen (einschliesslich freiem Wasserstoff) ermittelte, so ergiebt sich die Menge der letzteren als Differenz.

Eben so einfach liesse sich auch aus diesen Daten die durch die Verbrennung bedingte Contraction und die zur vollständigen Verbrennung erforderliche Luftmenge berechnen.

Eine Unbequemlichkeit der Methode liegt nach Orsat's eignem Ausspruch darin, dass die eingeführte Luft nur ein Fünftel Sauerstoff enthält und dass deshalb gewisse Kohlenwasserstoffe, z. B. das Aethylen, das fünfzehnfache Volumen Luft zur vollständigen Verbrennung erfordern, abgesehen von dem Quantum, welches der Wasserstoff verbraucht. Der Einfachheit halber ist es jedoch nicht vorzuziehen, reinen Sauerstoff zu verwenden, zumal es sich hier nicht um absolute Genauigkeit handeln kann. Sind doch manche Kohlenwasserstoffe schon im Kupferchlorür etwas löslich, in welchem sich zuweilen eine geringe Ausscheidung von rothem Acetylenkupfer bildet. Die Resultate fallen immerhin genau genug aus, um Vergleiche zuzulassen. Der absolute Fehler beträgt nach Orsat 0,5 bis 1 Procent und wenn man sich durch einen solchen wohl über die Constitution von einigen Procenteu Kohlenwasserstoff täuschen kann, so spielt diess bei Beurtheilung des Heizwerthes eines Gases doch eine untergeordnete Rolle. Für die Analyse reiner Kohlenwasserstoffe, wie des Leuchtgases, bietet die beschriebene Methode keine genügende Genauigkeit, zumal die Verbrennung in diesem Falle eine grosse Menge Luft erfordert.

Die Art der Ausführung der Analyse und ihrer Berechnung erhellt am besten aus einem von Orsat gegebenen Beispiel, welches die Untersuchung der Gase eines für einen Glasofen betriebenen Siemens'schen Generators betrifft:

			in 100 Thln.
Untersuchtes Gasvolumen . 200 nach der Absorption durch Kaliumhydroxyd . . . 188	CO_2	12	6
nach der Absorption durch Pyrogallussäure . . . 188	O	0	0
nach der Absorption durch Kupferchlorür 145	CO	43	21,5

Für Bestimmung der Kohlenwasserstoffe vom Gasrückstand verwendet 50 Th.

Dazu: Wasserstoff . . 10 „
Luft . . . . . 140 „ (29 O. u. 111 N.)
200

Nach der Verbrennung verblieben . . . . . 177 nach der Absorption mit Kaliumhydroxyd 175,5	CO_2		1,5	
nach der Absorption mit Kupferchlorür 158	O frei		17,5	
Zur Verbrennung verbrauchter Sauerstoff . . 10	H rein		5,0	
Zur Verbrennung des Wasserstoffs der Kohlenwasserstoffe verbrauchter Sauerstoff			5,0	Volumen des Wasserdampfes 10.
Summe des Sauerstoffs wie oben			29,0	

Anderntheils:

eingeführter Stickstoff . . . 111 Stickstoff im analysirten Gase 47	158	Volumen der Kohlenwasserstoffe = 3

Eine einfache Rechnung ergiebt mithin, dass das untersuchte Gas enthielt:

Kohlensäure	= 6,00	Vol. Proc.
Sauerstoff	= 0,00	„ „
Kohlenoxyd	= 21,50	„ „
Kohlenwasserstoff	= 4,35	„ „
Stickstoff	= 68,15	„ „
	100,00.	

Diese Kohlenwasserstoffe geben beim Verbrennen:

Kohlensäure = 2,2
Wasserdampf = 14,5.

Die Contraction jener 4,35 Thl. beim Verbrennen beträgt 1,16; sie fordern 45 Vol. Luft zur Verbrennung. Differirt der Werth für Kohlensäure nur einen halben Theil, so vermag diess die chemische Formel der Kohlenwasserstoffe bedeutend zu verändern, ohne dass deshalb der Heizwerth ein merkbar andrer wird.

Die im Vorstehenden beschriebene Modification des Orsat'schen Apparates hat sich, wie es scheint, keiner weitgehenden Einbürgerung zu erfreuen gehabt und es wird solche, allem Vermuthen nach, auch nie stattfinden. Die Nothwendigkeit, Luft und zwar sehr bedeutende Mengen Luft, zur Ausführung der Verbrennung anzuwenden, muss die Genauigkeit der Resultate, bei der im Uebrigen ja ziemlich rohen Messung, in dem Maasse beeinträchtigen, dass ihr Werth illusorisch wird. In ähnlichem Sinne spricht sich auch der Mechaniker J. Salleron[1]) in Paris aus, welcher bei einer Prüfung der neuen Anordnung des Orsat'schen Apparates gefunden hat, dass die erhaltenen Resultate so viel zu wünschen übrig lassen, dass sie unmöglich empfohlen werden könne. Der grosse Vorwurf, den man der in Rede stehenden Methode zu machen habe, bestehe in der Hinzufügung von atmosphärischer Luft zum brennbaren Gase, wodurch eine so grosse Menge Stickstoff in den Apparat gelange, dass die geringen Antheile des zu bestimmenden Gases fast verdeckt würden. Man müsse also die Luft durch reinen Sauerstoff ersetzen, wodurch indessen andrerseits der Apparat eine Complication erführe, welche ihn für den industriellen Gebrauch ungeeignet mache.

Es möchte noch hinzuzufügen sein, dass die Anwendung reinen Sauerstoffs zum Verbrennen der Kohlenwasserstoffe in der capillaren Platinröhre sehr leicht Anlass zu Explosionen geben dürfte, wie denn auch die bekannte Durchlässigkeit des glühenden Platins für Gase vielleicht in Betracht gezogen werden muss.

Während G. Brügelmann bei Bestimmung des Schwefelgehaltes des Leuchtgases dieses im Sauerstoffstrom verbrennt (S. 188), haben Andere es vorgezogen, die Verbrennung unter Anwendung von atmosphärischer Luft zu bewerkstelligen.

Von der Thatsache ausgehend, dass eine in ammoniakhaltiger Luft brennende Leuchtgasflamme den in der Nähe befindlichen Gegenständen einen Beschlag von schwefligsaurem und schwefelsaurem Ammonium ertheilt, in welchem sich der ursprüngliche

[1]) J. Salleron, Briefl. Mittheilung.

Schwefelgehalt des Gases wiederfindet, vollführte Letheby[1]), dessen Bestimmung in folgender Weise:

Das zu untersuchende Gas wurde zunächst durch eine Gasuhr gemessen und passirte dann eine mit durch verdünnte Schwefelsäure benetzten Kieselsteinen gefüllte Flasche, in welcher sein Ammoniakgehalt zurückgehalten wurde, der sich bei dieser Gelegenheit gleich mit bestimmen liess. Die Gaszuleitungsröhre dieser Flasche reicht nur wenig unter den Kork hinaus, die Ableitungsröhre jedoch bis nahe zum Boden der Flasche. Das auf diese Weise von Ammoniak befreite Gas wurde hierauf einem Rundbrenner zugeführt, welcher sich in einer weiten, vertical stehenden, nach oben conisch zulaufenden und rechtwinklig abgebogenen Glasröhre befand, und hier erfolgt seine Verbrennung in ammoniakhaltiger Luft. Um diese zu erzeugen, befand sich dicht unter der weiten conischen Glasröhre ein mit starker Ammoniakflüssigkeit gefülltes Gefäss, auf welches ein kleiner Blechtrichter gestülpt war, dessen Röhre mitten durch den Brenner, etwa 5 cm über die Flammenspitze reichte. Der beim Verbrennen des Gases verursachte Zug war dann hinreichend, um das abdunstende Ammoniak mitzureissen. Der rechtwinklig abgebogene Schenkel der Glasröhre, in welcher die Verbrennung erfolgte, mündete in einen weiten, an beiden Seiten durch durchbohrte Stopfen geschlossenen Glascylinder, welchem horizontale Stellung gegeben wurde und in dessen Ausgangsende man eine nach aussen aufwärts gebogene, etwa 60 cm lange Glasröhre einsetzte. In dieser erfolgte eine Verdichtung der condensirbaren Verbrennungsproducte, welche nun in Gestalt von Tropfen stetig in den horizontal liegenden Glascylinder zurückflossen. Mit den Wasserdämpfen verdichtete sich dann das gebildete schwefligsaure Ammonium; nach Beendigung des Versuchs wurde der Cylinder mit Wasser ausgespült, die Flüssigkeit durch Salpetersäure vorsichtig oxydirt und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Aus dem Gewichte des geglühten Bariumsulfats und dem Volumen des verbrannten Gases berechnete man dessen Schwefelgehalt.

Von Alfred G. Anderson[2]), wie auch von W. Valentin[3])

---

[1]) Letheby, Chem. News, 1863, Nr. 167, 73; Journ. f. Gasbeleucht., 1863, 353; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 2, 441.

[2]) Alfred G. Anderson, Journ. f. Gasbeleucht., 1866, 470.

[3]) W. Valentin, ebendas., 1868, 387.

wird das Verfahren Letheby's als nicht hinlänglich genau und zu niedrige Resultate gebend bezeichnet, ein Urtheil, dem Ellisen [1]), Chemiker der Pariser Gasgesellschaft, nicht beizustimmen vermag.

W. Valentin [2]) schlug zur Bestimmung des Schwefelgehalts des Leuchtgases einen andern Weg ein und vervollkommnete dessen Verbrennung durch Einschaltung einer Contactschicht von feinzertheiltem Platin. Als Verbrennungsrohr dient eine etwa 30 cm lange Porzellanröhre, in welche eine halb so lange Röhre eingeschoben wird, die mit Platinschwamm gefüllt und an beiden Enden durch feinen Platindraht geschlossen ist. Auf der einen Seite des Porzellanrohres tritt das vorher mittelst Gasuhr zu messende Leuchtgas, sowie die zur Verbrennung desselben erforderliche Luft ein, welche im Ueberschuss angewendet werden muss. Beide Gase passiren die zum Glühen erhitzte Platinschwammschicht und es erfolgt nun eine vollkommene Verbrennung des Leuchtgases, dessen Schwefelgehalt hierbei in der Hauptsache in Schwefelsäure verwandelt wird, während schweflige Säure sich nur in untergeordneter Menge bildet. Die Verbrennungsproducte treten am andern Ende des Porzellanrohres aus und passiren zunächst eine mit Salzsäure gefüllte Flasche, in welcher durch gleichzeitig zugesetztes chlorsaures Kali die Oxydation der etwa vorhandenen schwefligen Säure und die Rückhaltung der entstandenen Schwefelsäuredämpfe erfolgt. Um vollkommener Absorption sicher zu sein, fügt man zum Schlusse noch eine Waschflasche an, die eine aus Natriummetall bereitete schwefelfreie Auflösung von Natriumhydroxyd enthält. Nach beendigter Operation vereinigt man beide Flüssigkeiten, fällt die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbarium, bestimmt die Menge des durch die Gasuhr gegangenen Gases und findet aus den gewonnenen Daten dessen Schwefelgehalt.

Späterhin warf Valentin das zerbrechliche Porzellanrohr ab und ersetzte es durch eine Röhre aus Platin, welche in ihrem vorderen Theile die erwähnte Platinnetzröhre mit der Platinschwammfüllung enthält, während sie sich gegen das Ende hin etwas erweitert und hier zur Aufnahme des Absorptionsmittels dient. Als solches verwendete Valentin später reinen, schwefel-

---

[1]) Ellisen, Journ. f. Gasbeleucht., 1868, 387.

[2]) W. Valentin, Chem. News, 1868, Nr. 429, 89; Journ. f. Gasbeleucht., 1868, 347; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 7, 371.

säurefreien Natronkalk, der in höherer Temperatur die entstandenen Oxyde des Schwefels mit grosser Begierde absorbirt. Nach beendetem Versuch löst man denselben in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fällt die in der Lösung enthaltene Schwefelsäure mit Chlorbarium. In dieser Gestaltung wurde der Valentin'sche Apparat zuerst bei den Londoner Gasbereitungsanstalten angewendet.

Bei den vier städtischen Gaswerken Berlins gilt es, trotz der ausgezeichneten Reinigung, welcher das daselbst erzeugte Leuchtgas unterliegt, als Regel, den Schwefelgehalt desselben periodisch festzustellen. Man bedient sich hierzu ebenfalls des ursprünglich Valentin'schen Verfahrens, hat dasselbe jedoch in höchst zweckmässiger, durch vielfache Anwendung erprobter Weise abgeändert.

Diese Abänderungen rühren von F. Tieftrunk [1]), Chemiker des städtischen Erleuchtungswesens für Berlin, her und sollen im Folgenden des Näheren beschrieben werden.

Das Platinrohr [2]), in welchem die Verbrennung des Gases mittelst Luft stattfindet, ist in Fig. 84 abgebildet. Es besteht aus mehreren Theilen von verschiedener Weite, die, soweit sie zu hoher Temperatur erhitzt werden, nicht mit Gold zusammengelöthet sein dürfen, weil dieses zu leicht schmilzt und die Verbrennungsgase der Erhitzungsflammen dann leicht Eintritt in das Innere des Rohres erhalten und die Richtigkeit des Resultats beeinträchtigen können. Diess gilt namentlich von der Verbindungsstelle *c*. Der Rohrtheil *a c* dient zur Aufnahme der mit Platinschwamm gefüllten Platinnetzröhre, während die Erweiterung *c d* das Absorptionsmittel aufnimmt. An Stelle des von Valentin vorgeschlagenen Natronkalks verwendet Tieftrunk chemisch reine Pottasche, weil ersterer aus keiner Bezugsquelle schwefelsäurefrei zu erhalten war. Jede Rohrfüllung beträgt 15 g. Pottasche, in welchen ein 0,0052 g. betragender Schwefelsäuregehalt enthalten ist, der ein- für allemal bestimmt wurde und bei jeder einzelnen Leuchtgasuntersuchung in Abzug gebracht werden muss. Nach den gemachten Erfahrungen wird

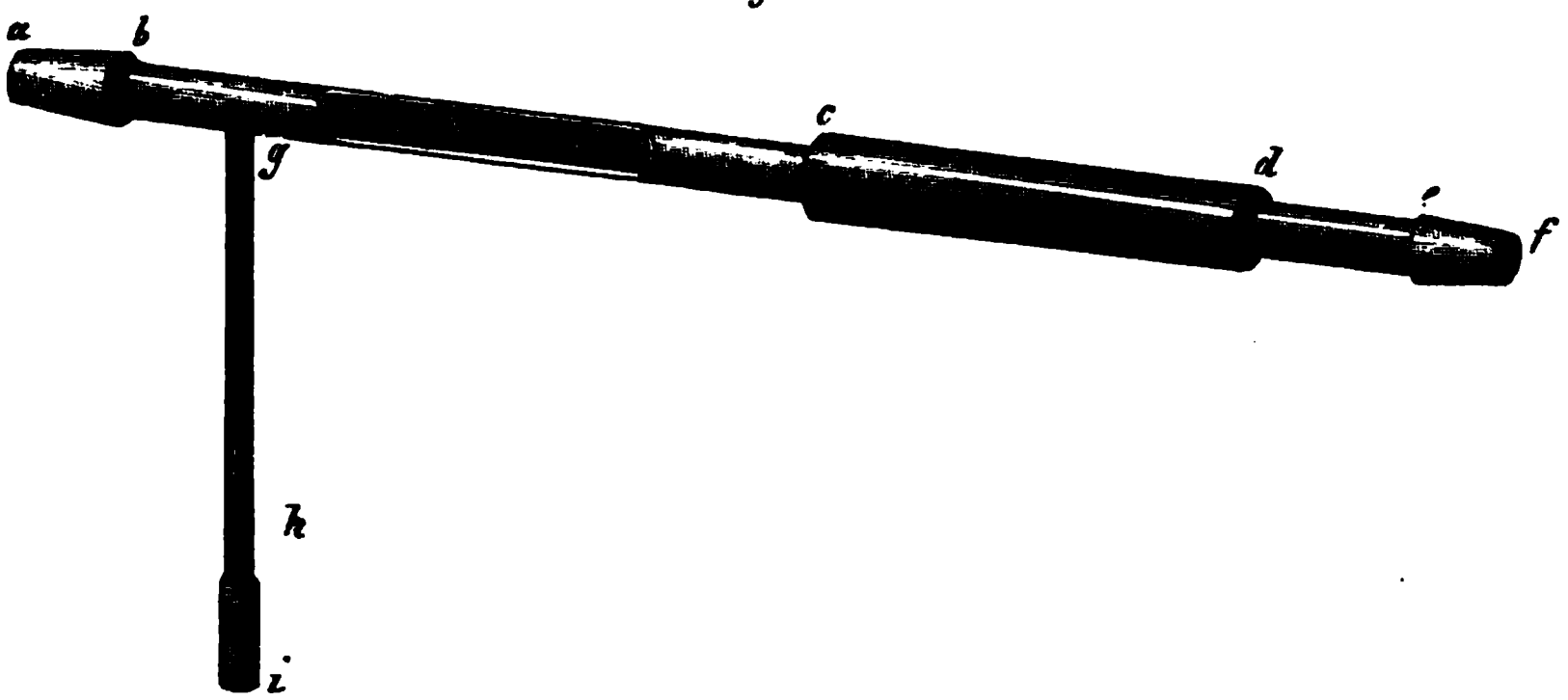
---

[1]) F. Tieftrunk, Brief. Mitth. — Herrn Dr. Tieftrunk hat der Verf. auch die freundliche Ueberlassung der zur Herstellung der hier beigegebenen Abbildungen erforderlichen Skizzen zu danken.

[2]) Bezugsquelle: Johnson Matthey & Co., London, Hatton-Garden; Preis ca. 150 Mark.

die Schwefelsäure vom erhitzten Kaliumcarbonat vollkommen gebunden und das Arbeiten mit dieser Substanz ist wesentlich bequemer, als dasjenige mit Natronkalk.

Fig. 84.



Da die Dimensionen des Platinrohres von Wichtigkeit sind, so sei bemerkt, dass die Länge von

a b	2,0	cm
b c	16,0	„
c d	10,0	„
d e	3,5	„
e f	2,0	„
g h	8,2	„
h i	1,8	„
a g	5,0	„

die Weite von

a c	1,0	cm
c d	1,8	„
g i	0,5	„

beträgt. Das Platinrohr wird derartig in den Verbrennungsofen eingebracht, dass es von *g* bis *e* in denselben zu liegen kommt, während die Ansätze *a b* und *e f*, sowie die seitliche Rohrabzweigung *g i*, sich ausserhalb befinden, also der directen Erhitzung nicht ausgesetzt sind.

Fig. 85 veranschaulicht den Verbrennungsapparat in seiner Gesammtzusammenstellung.

Während Valentin ursprünglich einen Windofen, später einen Hofmann'schen Verbrennungsofen anwendete, bedient sich Tieftrunk eines in allen Theilen festen Ofens von 25 m Länge mit Gasheizung *E*. An die beiden Ansätze des Platinrohres *D*

fügt derselbe die Röhren *C* und *F*, welche aus Messing bestehen, 30 beziehentlich 50 cm lang sind, und, da sie schräg aufgeschliffen sind, luftdicht schliessen. Durch diese Einschaltung wird dem Einfluss der Wärme auf die nothwendigen Kork- oder Kautschukverbindungen vorgebeugt, welche im andern Falle bald undicht werden würden.

Fig. 85.

Die Luft, welche zur Verbrennung des zu untersuchenden Leuchtgases dient, muss zu diesem in ganz bestimmtem, sorgfältig innezuhaltendem Verhältniss stehen. Sie soll das Acht- bis Zehnfache vom Volumen des Gases betragen und zwar genügt diese Menge im Mittel beim Verbrennen von Leuchtgas aus

westphälischen und schlesischen Kohlen, während man bei Gas aus englischen Kohlen nicht wohl weniger als das zehnfache Luftvolumen anwenden darf. Weicht man von dem vorgeschriebenen Verhältniss ab, so kann es vorkommen, dass nicht sämmtliche gebildete Schwefelsäure zur Absorption gelangt. Aus diesem Grunde ist es nöthig, nicht allein das zur Untersuchung gelangende Gas, sondern auch die zu seiner Verbrennung dienende Luft zu messen.

Hierzu dienen die beiden Gasuhren *A* und *B*. In *A* gelangt das Leuchtgas zur Messung und tritt von da durch einen Mikrometerhahn, der eine genaue Regelung seines Ausflusses gestattet, in den seitlichen Rohransatz der vorher zum Glühen erhitzten Platinröhre ein. Hier trifft es mit dem Luftstrom zusammen, der durch das eine Ende dieser Röhre zugeführt wird. Die zuströmende Luft wird im Gaszähler *B* gemessen, passirt hierauf den Waschthurm *J*, welcher mit Glasbrocken gefüllt ist, über die alkalische Bleizuckerlösung fliesst und in welchem die in der Atmosphäre der Gasanstalten stets vorhandenen geringen Mengen Schwefelwasserstoff zurückgehalten werden, und gelangt endlich im Chlorcalcium-Cylinder *K* zur Trocknung.

Beim Zusammentritt beider Gase erfolgt nun in Gegenwart des glühenden Platinschwammes eine äusserst vollkommene, intensive Verbrennung, der Schwefelgehalt des Leuchtgases wird vollkommen zu Schwefelsäure oxydirt und diese von der eingeschalteten Pottaschenschicht nicht minder vollkommen aufgenommen. Um sich jedoch für jeden Fall zu vergewissern, dass keine Schwefelsäure entweicht, wird an das Austrittsrohr *F* eine etwa 18 cm hohe, zu einem Drittel mit Wasser gefüllte Waschflasche *H* angefügt, in deren Inhalt sich bei normalem Gang der Verbrennung nach Beendigung des Versuchs niemals Schwefelsäure oder schweflige Säure vorfinden darf. Das Ausgangsrohr dieser Flasche endlich steht durch einen Kautschukschlauch mit einem Finkener'schen Sauger in Verbindung, welcher in der Abbildung weggelassen worden ist.

Ausser den bereits erwähnten Verbesserungen des vorstehend beschriebenen Valentin'schen Verbrennungsapparates, sind das Abmessen der Luft durch den Gaszähler *B*, die Anbringung der auf die Träger *G* und *G'* aufgelagerten Messingröhren *C* und *F*, die Einschaltung des Waschthurms *J*, der Chlorcalciumröhre *K*, sowie diejenige der Waschflasche *H*, Abänderungen, welche wesentlich zur Vervollkommnung des Ap-

parates und der Methode beigetragen haben und welche sämmtlich von Tieftrunk angebracht worden sind.

Sonderbarerweise hat sich gezeigt, dass, wenn die in das Platinrohr eingeführte Luft vorher nicht gewaschen und getrocknet wird, das Kaliumcarbonat zu einem einzigen Klumpen zusammensintert, während es anderenfalls seine lockere Beschaffenheit beibehält und leicht aus der Röhre herausfällt. Nach beendeter Verbrennung löst man dasselbe in wenig verdünnter Chlorwasserstoffsäure, verdünnt auf einen halben Liter und erhitzt die Flüssigkeit nahezu bis zum Kochen. Andererseits löst man das zur Fällung der Schwefelsäure erforderliche Chlorbarium in mindestens 300 cc Wasser und setzt diese Lösung in kochendem Zustande zu. Auf diese Weise gelingt es, das Bariumsulfat frei von Kaliumsalzen zu erhalten.

Vom Platinschwamme wird fast keine Schwefelsäure zurückgehalten und erst nach Ausführung von vier bis fünf Verbrennungen werden beim Auskochen der Platinnetzröhre mit salzsäurehaltigem Wasser nachweisbare Spuren Schwefelsäure an dieses abgetreten.

Nach allen Erfahrungen, welche Tieftrunk mit dem von ihm modificirten Valentin'schen Apparate machte, muss er ihn als den besten und geeignetsten für die Ausführung von Schwefelbestimmungen im Leuchtgase erachten.

Nachtrag zum ersten Abschnitt.

Operationen, Apparate und Geräthschaften.

Seit dem Erscheinen der ersten Lieferung des vorliegenden Buches ist die Ausbildung der technisch-chemischen Gasanalyse um ein Beträchtliches weiter gediehen. Namentlich haben auch die verwendeten Apparate nicht allein eine Vermehrung, sondern vor Allem eine höchst erwünschte Vervollkommnung erfahren, und dieser Umstand macht es unumgänglich nöthig, dem bereits abgeschlossenen ersten Abschnitt einen Nachtrag zuzufügen. Bei einer Schrift, welche einen in seiner ersten Entwicklung befindlichen Gegenstand behandelt, wird eine solche Einschaltung gerechtfertigt, oder doch entschuldbar erscheinen; was aber die dadurch etwa herbeigeführte Verminderung der Uebersichtlichkeit anlangt, so wird diese durch den Vortheil grösserer Vollständigkeit reichlich wieder aufgewogen.

1) Die Wegnahme der Gasproben.

In letzter Zeit sind es namentlich die Feuerungsstudien beim Verfolg keramischer Processe gewesen, welche Anlass zu überaus häufiger Vornahme gasanalytischer Untersuchungen gaben.

Ferd. Fischer [1]) machte darauf aufmerksam, dass beim Brennen von Ziegelsteinen im Ringofen Rauchgasanalysen und Temperaturbestimmungen neben einander hergehen müssten, wenn man mit möglichst wenig Kosten, namentlich unter Aufwendung eines Minimums an Brennmaterial, ein gutes Product erzielen wolle.

[1]) Ferd. Fischer, Dingl. pol. J., 1878, 228, 65.

H. Seger [1]), Vorstand der chemisch-technischen Versuchs-Anstalt bei der Königl. Porzellan-Manufactur in Berlin, zeigte, dass für Beurtheilung der Leistungsfähigkeit verschiedener Gasgeneratorsysteme bei Anwendung verschieden gearteter Beschickungsmaterialien die Kenntniss der Zusammensetzung der Generatorgase unerlässlich sei, und bildete für deren Feststellung, sowie für die Untersuchung der Verbrennungsproducte einer Feuerung, eine Methode aus, welche mit Leichtigkeit gestattet, an einem Tage 18 bis 20 vollständige Feuerluft- oder Generatorgas-Analysen auszuführen. Derselbe ermöglichte es, aus einem Brande 50 bis 100 Gasproben an verschiedenen Stellen und zu verschiedenen Zeiten zu entnehmen, diese zu untersuchen und so ein klares Bild vom Gange des Brennprocesses zu erlangen.[2]) Durch die Möglichkeit, in kurzer Zeit so viele Analysen durchzuführen, wurde die Unsicherheit umgangen, welche das Nehmen einer Durchschnittsprobe mit sich bringt, und ausserdem erreichte man den Vortheil, etwaige Veränderungen im Verlaufe der Vergasung oder der Verbrennung jeden Augenblick ziffermässig feststellen zu können.

a) Die Saugrohre.

Zur Entnahme von Gasproben aus Ringöfen verwendete Ferd. Fischer [3]) schmiedeiserne Rohre von 1,5 cm Weite, die in einer auf die Schürlöcher gut passenden Blechkapsel befestigt waren, und von denen das eine 0,3 m unter dem Gewölbe, das andere 0,3 m über dem Boden mündete.

Auch H. Seger, welcher die Gase von Oefen verschiedenartigster Construction, mit senkrecht aufsteigender Flammrichtung (stehende Oefen), mit horizontaler Flammrichtung (liegende Oefen), sowie mit überschlagendem Feuer untersuchte [4]), bediente sich mehrfach eiserner Röhren von 1 cm lichter Weite, welche zum Schutz gegen Oxydation mit einem schlammigen Gemisch von feingeriebenem Sand und Borsäure ausgegossen worden waren. In anderen Fällen kamen Porzellanröhren von 1,5 cm Durchmesser und 1,25 bis 1,35 m Länge oder thönerne Pfeifenrohre von 0,75 m Länge in Anwendung, welche 0,2 bis 1,0 m in den Ofen

---

[1]) H. Seger, Thonindustrie-Ztg., 1878, No. 24. 25. 26. 48—52.
[2]) H. Seger, Briefl. Mitth.
[3]) Ferd. Fischer, Dingl. pol. J., 1878, 228, 439.
[4]) H. Seger, Thonindustrie-Ztg., 1878, No. 48 bis 52.

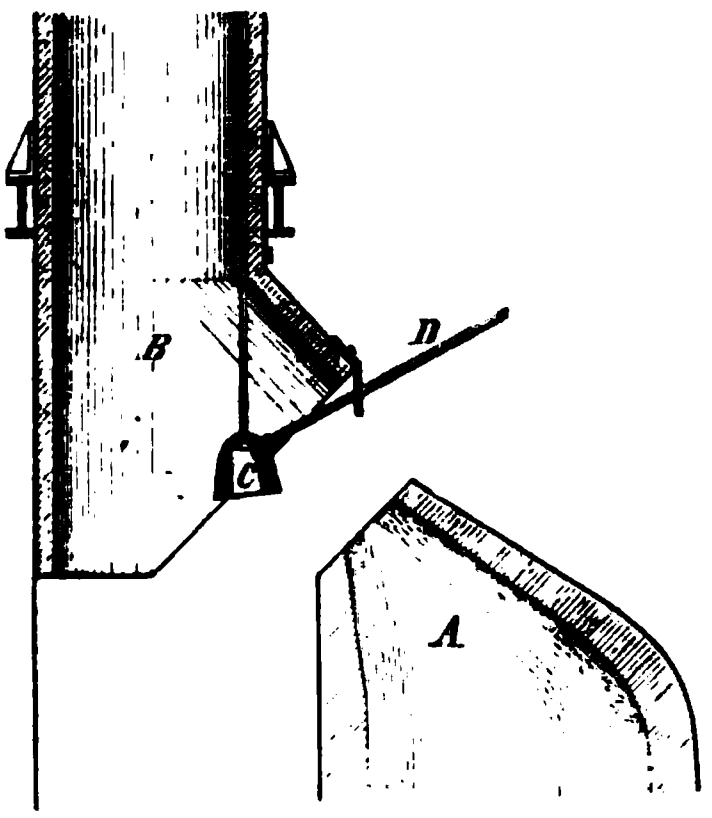
hineinragten und an verschiedenen Stellen desselben, meist 0,1 bis 0,5 m unter dem Gewölbe und 0,1 bis 0,6 m über der Sohle, eingemauert waren, sodass die Entnahme der Gasproben gleichzeitig an mindestens zwei Punkten erfolgen konnte.

Besondere Schwierigkeiten hat jederzeit die Entnahme von Gasproben aus dem Bessemer-Converter, weil die der Birnenöffnung entströmende gasige Gluthsäule so mit Staub- und Schlackenpartikeln beladen ist, dass die Oeffnungen der Saugrohre sich selbst dann rasch verstopfen, wenn dieselben der Richtung des Gasstromes zugewendet sind. Diese Verstopfung ist um so leichter möglich, als bei der Kürze der verschiedenen Perioden des Bessemerprocesses eine rasche Probenahme nöthig wird und man deshalb schon einen kräftig wirkenden Aspirator anwenden muss, wie ja auch die Geschwindigkeit des Gasstromes an sich einen solchen fordert. Jedenfalls empfiehlt es sich, weite eiserne Saugrohre anzuwenden, diese gehörig mit Lehm zu beschlagen, um sie vor dem Verbrennen zu schützen, und für genügende Reserve zu sorgen.

J. Hollway, der bei der Ausarbeitung seines interessanten Schmelzprocesses für Schwefelmetalle bei beschleunigter Oxydation und ohne Anwendung von Brennmaterial [1]) neben pyrometrischen Messungen auch Gasuntersuchungen vornahm, verfuhr bei der Probenahme in folgender Weise:

In dem über der Birnenöffnung *A* (Fig. 86) befindlichen Gasfang *B* war eine Thonglocke *C* angebracht, welche von einem eisernen Stab gehalten wurde und von welcher ein eisernes Rohr, *D*, abzweigte. Ein Thonbeschlag schützte dieses vor der Einwirkung des Feuers und das Absaugen der Gase durch dasselbe erfolgte durch einen sehr kräftigen Aspirator. An den aus der Birne aufsteigenden, in den Gasen vertheilten sublimirten Substanzen

Fig. 86.



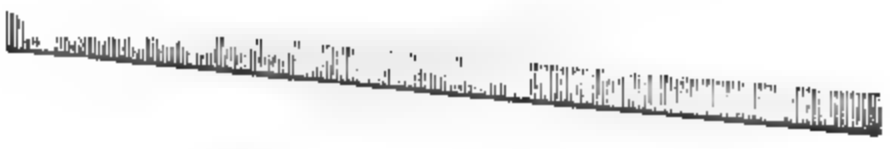
[1]) F. Bode, J. Hollway's Schmelzprocess für Schwefelmetalle etc., Dingl. pol. J., 232, 433.

konnte man erkennen, dass drei Secunden nach Beginn des Saugens bereits die Gase in dem Apparate ankamen. Es scheint sich dieses Arrangement zweckmässig erwiesen zu haben und nur in einem Falle liegt die Vermuthung vor, dass, allerdings unter besonders ungünstigen Umständen, nämlich während des Kippens der Birne, ein wenig Luft in die Thonglocke eingedrungen sei.

b) Die Saugvorrichtungen.

Bei Durchführung seiner Untersuchungen über die Zusammensetzung der Ofengase bediente sich H. Seger zum Absaugen der Gasproben einer Saugflasche [1]) von 5 Liter Inhalt, deren Wasserfüllung mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von Rüböl bedeckt wurde, um die unmittelbare Berührung des Gases mit dem Wasser zu verhüten.

Fig. 87.



Diese Saugflasche *A* (Fig. 87), welche erhöht auf ein Holzbänkchen gestellt wird, hat in ihrem Verschlusspfropfen von

[1]) Bezugsquelle: Rob. Muencke, Berlin, Luisenstr. 58. Preis cplt. 12 M.

Gummi einen Glashahn *a* und ein bis fast auf den Boden reichendes Rohr *b*, welches aussen durch einen Gummischlauch mit einem geraden Rohrstück verbunden ist, genügend lang, um durch diesen Heber ein völliges Ausfliessenlassen des Wassers bewirken zu können; der verbindende Gummischlauch kann durch einen Schraubenquetschhahn verschlossen werden, welcher zugleich die Regulirung des Ausflusses nach dem nebenstehenden Gefäss *B* gestattet. Vor der Probenahme wird die Saugflasche durch Niveauveränderung mit Hilfe des Hebers so gefüllt, dass keine Luftblasen darin verbleiben und die Oelschicht zuletzt im Hahn *a* bis zu dessen Ausflussöffnung emporsteigt; dann verbindet man letztere mit dem Saugrohr, durch welches die Probenahme erfolgen soll, nachdem man aus dem eingeschalteten Schlauchstück die Luft abgesogen hat. Oeffnet man jetzt den Hahn *a*, so tritt der Heber in Wirksamkeit und die Flasche füllt sich mit Gas. Durch den an *b* befindlichen Schraubenquetschhahn regulirt man den Wasserausfluss derart, dass er, und somit auch der Uebertritt des Gases, etwa 15 Minuten Zeit erfordert. Man erhält so eine gegen 5 Liter betragende Gasprobe.

Recht zweckmässig ist ferner, namentlich für solche Fälle, wo es sich um das öftere Absaugen annähernd gleicher Gasvolumina handelt, der Doppelaspirator von Rob. Muencke[1]) (Fig. 88). Auf zwei gusseisernen, bronzirten Pfeilern ruht in Lagern eine stählerne Welle, an welcher in entgegengesetzter Richtung zwei cylindrische Glasgefässe mit bekanntem Wasserinhalt befestigt sind, die mittelst eines Hahnes, der zur Regulirung des Abflusses dient, miteinander communiciren. Am vorderen Theile der Welle, beziehentlich am oberen Theil des vorderen Pfeilers, ist eine einfache federnde Vorrichtung angebracht, die die senkrechte, befestigte Stellung der Glasgefässe gestattet.

Jeder Glascylinder trägt in seiner Messingfassung eine aufschraubbare Verschlussplatte, die einerseits mit einer bis fast auf den Boden des Gefässes reichenden gebogenen Glasröhre, andererseits mit einem rechtwinklig gebogenen Schlauchstück versehen ist, an dem die beiden Schläuche befestigt werden, welche mit dem auf dem Grundbret befindlichen Hahn in Verbindung stehen. Dieser den Gefässen *A* und *B* entsprechend bezeichnete Hahn ist derart durchbohrt, dass derselbe in der-

---

[1]) Rob. Muencke, Ber. der deutsch. chem. Ges., 1877, 540; Dingl. pol. J., 224, 619, u. 232, 41.

jenigen Stellung, wie Fig. 88 sie zeigt, die Verbindung des oberen Gefässes *A* mit dem Apparat, durch welchen Gas gesaugt werden soll, die Verbindung des unteren Gefässes *B* aber mit der Atmosphäre vermittelt. Ist das obere Gefäss abgelaufen, so drückt man auf den Knopf der federnden Vorrichtung, schwenkt die Cylinder um die gemeinschaftliche Achse und dreht den unteren Hahn um 180°. In dieser Stellung ist jetzt das Gefäss *B* in Verbindung mit dem Apparat und Gefäss *A* mit der Atmosphäre. Es gestattet daher dieser Doppelaspirator eine fast ununterbrochene Thätigkeit, ohne dass ein Wechsel der Schläuche nöthig wird. [1])

Fig. 88.

Unter den kräftig wirkenden Saugapparaten ist zu erwähnen die Wasserluftpumpe von Th. Schorer [2]), welche schon bei sehr geringem Wasserdruck kräftig functionirt. Bei $^1/_2$ at. Wasserdruck entspricht die Evacuation einer Quecksilbersäule von 730 mm, bei $^1/_4$ at. Wasserdruck steigt das Quecksilber auf 500 bis 600 mm, bei $^1/_8$ at. noch auf 330 bis 400 mm Höhe.

In Fällen, wo gespannter Wasserdampf zur Verfügung steht, kann man sich zum continuirlichen, oder doch lang fortgesetzten Absaugen von Gasen eines Dampfstrahl-Aspirators bedienen, wie solcher bei der Schwefelsäurefabrik auf den Königl. Sächs. Muldner Hütten bei Freiberg mit bestem Erfolge zur Anwendung kam. Die Einrichtung dieses Saugapparates ist nach Mittheilung des Herrn Hüttenassistent Kochinke folgende (Fig. 89):

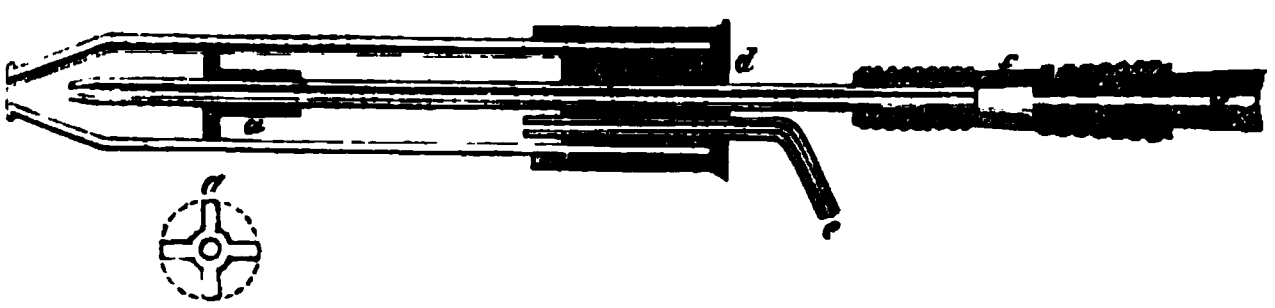
Ein ca. 30 mm weites starkwandiges Glasrohr von beliebiger Länge ist vorn zu einer Oeffnung von 6 mm Weite verjüngt; in

[1]) Bezugsquelle: Dr. Rob. Muencke, Berlin N. W., Luisenstrasse 58. Preis: Bei Glasgefässen von 5 Liter Inhalt 110 Mark, bei Gefässen aus lackirtem Zinkblech und eisernem Gestell je nach Grösse (5 Liter) 50 Mark und (10 Liter) 75 Mark.

[2]) Th. Schorer, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1878, 177; Dingl. pol. J., 228, 420. Bezugsquelle Th. Schorer, Lübeck, Johannisstrasse.

seiner Längsachse sitzt ein engeres Dampfzuleitungsrohr derart, dass dessen auf 2 mm lichte Weite verjüngte Spitze etwa 12 mm hinter die Oeffnung des äusseren Rohres zurücksteht. In der Nähe der Ausströmungsöffnung ist das Dampfrohr durch eine

Fig. 89.



übergeschobene Tülle (*a*) aus Holz oder Metall centrirt, am anderen Ende sitzt es fest in dem Korke *b*, dessen zweite Durchbohrung das Rohr *e* trägt, durch welches die Ansaugung des zu aspirirenden Gases erfolgt. Um diesem Korkverschluss grössere Dauerhaftigkeit zu geben, verkleidet man ihn mit einer Kittschicht *c* und bewirkt hierauf den Abschluss durch eine über das äussere Rohr geschobene Hülse aus Messingblech *d*. Der Anschluss des Aspirators an die Dampfleitung (*g*) muss durch ein Stück Gummischlauch mit Leinwandeinlage (*f*) erfolgen, da gewöhnlicher Kautschukschlauch dem Dampfdruck nicht widersteht.

Ueber die Leistungsfähigkeit dieses Dampfstrahl-Aspirators liegen eigentliche Messungen, wie sie z. B. mit den Wasserluftpumpen angestellt worden sind, zwar nicht vor, aber es hat sich derselbe bei wochenlang fortgesetztem Gebrauch als sehr zweckmässig erwiesen. Seine Wirkung ist, falls die Dampfspannung nicht allzu gering, eine sehr energische, der Dampfverbrauch ein mässiger, die Regulirung eine leichte und vor Allem nachhaltige, sich gleichbleibende. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass man derartige Dampfstrahl-Aspiratoren, statt aus Glas, ebensowohl aus Steinzeug oder noch haltbarer aus Metall herstellen kann.

Im Anschluss hieran möge der Dampfstrahl-Luftpumpe von Nicolae Teclu [1]) gedacht werden, bei welcher mit der Saugvorrichtung der Dampfentwickler in Gestalt eines kleinen 1,5 Liter Wasser fassenden Dampfkessels gleich vereinigt wird. Die Wasserfüllung des letzteren reicht auf 8 bis 10 Stunden aus, ihre Erhitzung erfolgt durch einen Wiesnegg'schen Gasofen.

---

[1]) Nicolae Teclu, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1877, 55.

Fig. 90.

Ein Apparat, welcher in gleicher Zeit gleiche Gasvolumina abzusaugen gestattet, ist von Dr. J. Grossmann in St. Helens, Lancashire, construirt worden.[1]) Derselbe fördert das Gas irgend einem Untersuchungsapparate in regelmässigem, sich gleichbleibendem Strome zu, ohne dass es mit Wasser, oder einer wässerigen Sperrflüssigkeit in Berührung kommt. Seine Einrichtung ist aus den beiden Abbildungen Fig. 90 und 91 ersichtlich, die nach photographischen Aufnahmen hergestellt worden sind. Das Ansaugen wird durch eine kleine Quecksilberpumpe bewerkstelligt; dieselbe ähnelt in ihrer Construction einer Geissler'schen Luftpumpe und steht mit einem Uhrwerk mit fallendem Gewichte in Verbindung, derart, dass das eine Quecksilbergefäss in genau gleichen Zeitintervallen gehoben und fallen gelassen wird. Dieser Bewegung entsprechend, wirkt die Pumpe abwechselnd saugend und pressend und zwar wird ihre Function durch zwei Flaschen-Quecksilberventile so regulirt, dass das Gas in gleichmässiger Aufeinanderfolge einestheils von der Entnahmestelle, z. B. einem Schornstein, abgesaugt, anderntheils dem Untersuchungsapparat oder

Fig. 91.

[1]) J. Grossmann, gefall. briefl. Mittheil.

einem Aufbewahrungsgefässe zugeführt wird. J. Grossmann bewirkt die Ansammlung in Kautschukballons, was jedoch, wie besonders hervorgehoben werden möge, in vielen Fällen nicht zulässig sein dürfte, da Kautschuk für manche Gase ganz auffällig durchlässig ist. Es hat sich dies wiederholt gezeigt beim Arbeiten mit den verschiedensten Gasgemischen, von denen manche, z. B. kohlensäurehaltige Luft, sich tagelang unverändert in Kautschuksäcken aufbewahren lassen, während andere schon nach einigen Minuten ihre Zusammensetzung geändert haben, weil der eine oder der andere Gasbestandtheil durch die Wandung diffundirt. Sehr merkwürdig verhält sich in dieser Hinsicht die schweflige Säure, die selbst durch einen starkwandigen Kautschukballon so rasch diffundirt, dass dieser sich gar nicht damit füllen lässt, auch wenn man einen raschen Strom des reinen Gases einleitet.

Da beim J. Grossmann'schen Apparate das Steigen und Fallen des Quecksilbergefässes vom Gange der Uhr abhängig ist, welche mit grösster Regelmässigkeit den bewegenden Daumen aushebt, so wird mit jedem Hube ein gleiches Gasvolumen durch den Apparat befördert werden, so dass dieser voraussichtlich auch zum Messen des Gases dienen kann. Es wäre zu versuchen, ob mit seiner Hilfe nicht vielleicht das Project einer selbstthätigen Gasuntersuchung (S. 105 u. f.) zur Durchführung gebracht werden könnte.

c) Die Sammel- und Aufbewahrungsgefässe.

Aehnlich, wie R. Bunsen [1]) die der Untersuchung zu unterwerfenden Gasproben in kleinen 40 bis 60 ^{cbcm} fassenden Glasröhrchen aufsammelt, welche nach erfolgter Füllung durch Zuschmelzen der capillaren Rohrenden verschlossen werden, hat man neuerdings auch die für technische Analysen bestimmten Gasproben aufzubewahren gesucht. Es ist diese Aufbewahrungsweise um so bequemer, als sie gestattet, das Material für eine ganze Reihe von Untersuchungen ohne Anwendung einer Sperrflüssigkeit zum Abschluss zu bringen, wie sie denn ausserdem die Handhabung und den Transport der genommenen Gasproben ausserordentlich erleichtert. Vom Zuschmelzen der Aufbewahrungsgefässe hat man in diesem Falle Abstand genommen; man

[1]) R. Bunsen, Gasometr. Methoden, 2. Aufl., 2.

begnügt sich vielmehr damit, den Abschluss durch Kautschukpfropfen oder durch ein kurzes Stück Kautschukschlauch zu bewerkstelligen, in dessen Mündung man das abgerundete Ende eines Glasstabes schiebt.

Fig. 92.

Derartiger Röhren für Gasproben bedient sich u. A. J. Coquillion [1]) bei der Entnahme von Luftproben von verschiedenen Punkten einer Steinkohlengrube, behufs deren Untersuchung auf einen Gehalt an Grubengas mittelst des Grisoumeters (s. d.). Es besitzen dieselben die in Fig. 92 abgebildete Gestalt und ihre Länge beträgt 20 cm, ihr Durchmesser 2,5 cm, ihr Fassungsraum 50 bis 60 cbcm. Das eine Ende ist zur Spitze ausgezogen und durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit eingeschobenem Glasstab verschlossen, das andere Ende hat die Gestalt eines Flaschenhalses und auf dieses wird ein weicher Gummistopfen dicht aufgesetzt. Man transportirt diese Röhrchen im mit Wasser gefüllten Zustande in die Grube und bewerkstelligt die Probenahme einfach dadurch, dass man an der Stelle, an welcher dieselbe erfolgen soll, das Wasser ausfliessen lässt und sodann den Pfropfen wieder aufsetzt. Um bei der Wegnahme einer grösseren Anzahl von Gasproben Verwechselungen zu vermeiden, werden die Röhrchen numerirt und bis zu zehn Stück in einen zweckmässig eingerichteten Holzkasten vertical eingesetzt. [2]) Die Umfüllung der Gasprobe in den Untersuchungsapparat, z. B. in eine Messröhre, erfolgt derart, dass man den die Spitze verschliessenden Glasstab unter gleichzeitigem Zusammenpressen des Kautschukschlauches mit den Fingern, entfernt, sodann das Schlauchende über den Capillaransatz der vorher bereits mit Wasser gefüllten Messröhre schiebt und nun das andere Ende des Proberöhrchens unter Wasser öffnet. Lässt man dann das Wasser aus der Messröhre abfliessen, so tritt die Gasprobe an seine Stelle, während andererseits das Proberöhrchen sich mit Wasser füllt.

Die Röhren zur Aufbewahrung von Gasproben, deren sich H. Seger [3]) bedient (Fig. 93), sind beträchtlich grösser und

---

[1]) J. Coquillion, Compt. rendus, 1877, t. 84, 458; Engineering, 1877, Oct. 317.

[2]) Bezugsquelle: Alvergniat frères, Paris, 20. Passage de la Sorbonne.

[3]) H. Seger, Thonindustrie-Ztg., 1878, No. 23. Bezugsquellen: Ed. Lucke, Berlin, Christinenstr. 35, u. Rob. Muencke, Berlin N. W., Luisenstrasse 58. Preis 1 Mark 25 Pf.

besitzen etwa 300 cbcm Inhalt. Sie tragen an beiden Enden Schlauchansätze, deren einer durch Glasstab, deren anderer durch Quetschhahn verschlossen wird. Es dienen diese Gefässe zur Aufnahme einer Durchschnittsprobe aus einem grösseren Gasvolumen, wie es beispielsweise mit Hilfe der S. 214 beschriebenen Saugflasche einem Ofen entnommen worden war. Um die Umfüllung zu bewerkstelligen, verbindet man die mit Quetschhahn versehene Oeffnung des Rohres durch einen Schlauch mit dem Hahn *a* der Saugflasche, stellt letztere tief, das Gefäss *A* dagegen hoch und treibt auf diese Weise, nachdem man sowohl den Hahn, wie das andere Ende des Proberohrs geöffnet hat, den Gasinhalt der Flasche bis auf einen geringen Rest hindurch, wobei eine Verdrängung der in der Röhre enthaltenen Luft durch das nachdringende Gas stattfindet. Sodann werden beide Oeffnungen geschlossen. Die so erhaltene Gasprobe wird zur Untersuchung zurückgestellt, während die Saugflasche für eine neue Probenahme vorgerichtet ist. Man ist auf diese Weise im Stande, an einer beliebigen Anzahl von Stellen eines Ofens zu gleicher Zeit und in Zwischenräumen von 20 bis 25 Minuten Gasproben zu entnehmen und sie für die Untersuchung bereit zu halten.

Fig. 93.

Es möge ferner eines Gasometers zur Herstellung und Aufbewahrung von Gasgemischen von annähernd bekannter Zusammensetzung gedacht werden, dessen Anfertigung keine mühelose war.[1]) Es besteht derselbe vollkommen aus Glas und enthält nur eine geringe Menge Sperrwasser, so dass man auch saure und lösliche Gase darin aufbewahren, ja sogar mit annähernder Richtigkeit darin abmessen kann. Der untere Theil *A* (Fig. 94) wird durch zwei ineinandergesetzte Glascylinder gebildet, deren innerer eine durchbohrte Decke besitzt, durch welche die in den Glashahn *h* endende Glasröhre *r* führt, mittelst deren das Gas zu- und abgeleitet wird. Der äussere jener beiden Cylinder ist oben glockenartig erweitert und am Rande mit einem Kautschukkranze umgeben; er steht vom innern so weit ab, dass die Glasglocke *B* im mit Wasser gefüllten

---

[1]) Bezugsquelle: Franz Hugershoff, Leipzig, Schillerstr. 3. Preis 95 Mark.

Zwischenraume mit gleitender Reibung auf- und niederbewegt werden kann. Auf dem Tubulus dieser Glocke sitzt, mit Gyps und Wasserglas verkleidet und dicht aufgekittet, eine Messingkappe, welche das Manometer *m* und den vierkantigen Messingstab *t* trägt. Auf letzterem befindet sich eine Theilung, dem Inhalte des Gasometers nach Litern und Cubikcentimetern entsprechend. Der Gesammtinhalt der Glocke beträgt etwas über 6 l, jeder grössere Theilstrich bezeichnet 1 l, jeder kleinere 50 cbcm; kleinere Volumina müssen geschätzt werden, doch ist die Schätzung bis auf 10 cbcm mit Sicherheit möglich. Um die Ablesung richtig vorzunehmen, fasst man das Gegengewicht *C* mit der linken Hand, es soweit hebend oder niederziehend, bis das Manometer *m* gerade einspielt; im selben Augenblicke zieht man die Schraube *s* an und klemmt dadurch den Messingstab *t* in seiner Führung fest. Nun kann man die Ablesung in Ruhe vornehmen, indem man den Theilstrich aufsucht, welcher mit einem quer vor die Scala gespannten Haar zusammenfällt.

Fig. 94.

4) Die Absorptions- und Messapparate.

b) Apparate für die Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

Waschcylinder und Gaswaschflaschen ohne Pfropfenverschluss, ganz aus Glas bestehend, sind in neuer Gestaltung von F. Tieftrunk [1]), Director der Gasanstalt in Magdeburg, construirt und

[1]) F. Tieftrunk, Journ. f. Gasbeleucht., 1878, 289. Bezugsquelle: Rob. Muencke, Berlin N. W., Luisenstr. 58. Preis 5 Mark.

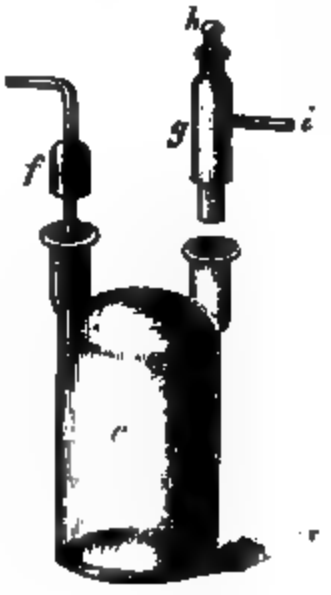
namentlich für die Absorption des im Leuchtgase enthaltenen Ammoniaks und Schwefelwasserstoffs empfohlen worden.

Der Gaswaschcylinder (Fig. 95) wird durch den mit Fuss versehenen Glascylinder *a* von 15 cm Höhe und 1,7 cm lichter Weite gebildet; auf demselben sitzt ein eingeschliffener Glasstöpsel *b* mit dem Zuführungsrohre *c* und dem Abführungsrohre *d*.

Fig. 95.

Die Gaswaschflasche (Fig. 96) gleicht in Gestalt vollkommen einer zweihalsigen Woulf'schen Flasche *e*, doch ist in die eine Tubulatur derselben ein Gaszuführungsrohr *f* eingeschliffen, während die andere einen ebenfalls aufgeschliffenen Aufsatz *g* trägt, der mit dem Glasstöpsel *h* und dem seitlichen Abführungsrohr *i* versehen ist.

Fig. 96.



Der G. Gore'sche Absorptionsapparat [1]) soll an Stelle des bisherigen Kugelapparates oder der schräg liegenden Röhre angewendet werden. Er wird durch ein 1 bis 2 cm weites, mehrfach U-förmig gebogenes Glasrohr (Fig. 97) gebildet, welches in einem kleinen Gestell entsprechend befestigt ist. Die Absorptionsflüssigkeit kann durch die oberen, mit Gummistopfen verschlossenen Oeffnungen leicht eingeführt werden. Da die Flüssigkeit in den unteren Biegungen nur in geringer Höhe steht, so hat das durchpassirende Gas keinen starken Druck zu überwinden.

Fig. 97.

[1]) G. Gore, Scientific American Supplement, 1878, 2031; Dingl. pol. J., 230, 134.

Fig. 98.

G. Lunge und F. Salathe [1]) bedienten sich bei ihren Untersuchungen über die Bildung von Schwefelsäureanhydrid beim Rösten von Schwefelkies zur Zurückhaltung der schwierig verdichtbaren Schwefelsäuredämpfe eines Absorptionsapparates mit Rohraufsatz, dessen Anwendung sich wohl verallgemeinern liesse. Es besteht derselbe (Fig. 98) aus der Waschflasche *A*, auf deren Boden ein in viele feine Oeffnungen ausmündendes Rohr *a* führt, durch welches die Zuleitung des Gases erfolgt. Nachdem dieses in beträchtlicher Vertheilung die Waschflüssigkeit passirt hat, nimmt es seinen Abzug durch das Aufsatzrohr *b*, welches mit Glasperlen gefüllt ist und innerhalb der Flasche in eine wiederum siebartig durchlöcherte Kugel endet. Man schiebt dieses Rohr bis gerade zum Niveau der Flüssigkeit nieder; es wird dann stets ein Theil der letzteren durch den Gasstrom mit durch die feinen Oeffnungen in das Rohr gerissen und es bildet sich zwischen den Glasperlen ein fortwährend erneuter Schaum von Gas und Flüssigkeit, wodurch die Absorption ausserordentlich begünstigt wird. Das Aufsatzrohr soll mindestens 30 ^{cm} hoch genommen werden und auch dann noch muss man zuweilen nach Beginn des Einleitens dem Uebersteigen des Flüssigkeitsschaumes durch weiteres Herausziehen derselben vorbeugen.

Durch Walther Hempel [2]) ist vor Kurzem und mit vorzüglichem Erfolge eine Absorptionspipette bei der Ausführung gasanalytischer Operationen in Anwendung gebracht worden. Dieselbe ist entstanden aus Ettling's Gaspipette, wie diese bereits von Doyère zu Gasabsorptionen benutzt wurde. Bei bequemer Handhabung gestattet sie folgende Vortheile:

1) die Anwendung aller möglichen Reagentien, gleichgültig, ob dieselben, wie rauchende Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure, Brom u. s. w., Gummiverbindungen oder die Schmiermittel für Hähne zersetzen, oder nicht;

2) eine vollständige Ausnutzung der Absorptionsmittel, auch

[1]) G. Lunge und F. Salathe, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1877, 1827.

[2]) Walther Hempel, Ueber technische Gasanalyse, Habilitationsschrift, Dresden, 1877, S. 13.

derjenigen, die, wie pyrogallussaures Kali und Kupferchlorürlösung, durch den Sauerstoff der Luft unbrauchbar werden;

3) die Vermeidung von Absorptionsfehlern durch die in Absorptionsmitteln nur wenig löslichen, für gewöhnlich als unabsorbirbar bezeichneten Gase.

Fig. 99.

Die einfache Absorptionspipette[1]) (Fig. 99) besteht aus zwei Glaskugeln *a* und *b* von 100 ^{cbcm} Inhalt und dem doppelt gebogenen 0,5 bis 1,0 ^{mm} weiten ganz starkwandigen Capillarrohr *c*. Die Kugeln communiciren durch die Röhre *d*. Um die Pipette vor dem Zerbrechen zu schützen und eine leichtere Handhabung derselben zu ermöglichen, ist sie auf einer mit Fuss versehenen Holzfassung befestigt. Da das Verhalten von Holz und Glas bei Temperaturschwankungen und bei wechselndem Feuchtigkeitsgehalt der Luft ein verschiedenes ist, so empfiehlt es sich, den Glaskörper in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise nur an drei Stellen mit Blechbändern mit Gummi- oder Tuchunterlage zu befestigen, und zwar so, dass die Capillarröhre 2 bis 3 ^{cm} über die Holzfassung hinausragt. Ueber das hervorragende Ende derselben ist ein kurzes Stück Gummischlauch *i* halb übergeschoben und mit einer Drahtligatur befestigt. Der Abstand *h* muss grösser sein, als die Höhe *g*, wodurch es möglich wird, ein Gas zwischen zwei Flüssigkeitssäulen in der Pipette abzusperren. Die Einfüllung des Gases aus einem Messapparat, z. B. einer Gasbürette, in die Absorptionspipette erfolgt durch ein mit Wasser gefülltes Capillarröhrchen, welches man einestheils mit der Burette, anderentheils mit dem Schlauchstück *i* verbindet, nachdem man durch Einblasen von Luft bei *k* die in der Absorptionspipette befindliche Flüssigkeit bis nach *i* emporgetrieben hat. Die Aufnahme absorbirbarer Gasbestandtheile bewerkstelligt man hierauf durch etwa 2 Minuten andauerndes Schütteln des abgesperrten Gases mit der Absorptionsflüssigkeit, worauf der verbliebene Gasrest auf gleiche Weise in die Bürette zurückgebracht und die Volumenminderung gemessen werden kann.

Da bei häufigem Gebrauch der Pipette, bei täglicher Unter-

---

[1]) Bezugsquelle: Oscar Leuner, Mechaniker des Königl. Polytechnikums Dresden. Preis 4 Mark.

suchung eines und desselben Gasgemisches das Absorptionsmittel immer mit den von ihm nicht chemisch bindbaren Gasen gesättigt bleibt, so wird dadurch eine ausserordentliche Schärfe der Methode erreicht.

Man verwendet für jedes Absorptionsmittel eine besondere Pipette und ist so, abgesehen von der Ersparniss an Reagens, des unangenehmen Reinigens der Apparate überhoben. Ein besonderer Vorzug ist ferner das Fehlen von Dichtungen und Verschlüssen, mithin die Unmöglichkeit eines Gasverlustes, sowie der Umstand, dass man, ohne einen Fehler durch die Absorption chemisch unwirksamer Gase fürchten zu müssen, einen grossen Ueberschuss an Reagens in Anwendung bringen kann, wodurch die Arbeit wesentlich abgekürzt wird. Nach dem Gebrauche wird die Pipette bei *i* mittelst eines Glasstabes, bei *k* mit einem kleinen Kork wohl verschlossen und auf ein auf die Rückseite des Stativs befestigtes Blatt Papier die Anzahl der Cubikcentimeter Gas notirt, welche durch das Reagens absorbirt worden sind. Kennt man den Wirkungswerth des letzteren, so kann man, ohne jede Verschwendung und unter Gewissheit der Leistungsfähigkeit des Absorptionsmittels, mit einer Pipettenfüllung eine grosse Anzahl, meist mehrere hundert, Absorptionen durchführen. Um die Absorption in gewissen Fällen zu beschleunigen, kann man die Kugel *b* mit Drahtnetz, Glaswolle, Glasperlen u. dgl. füllen.

Die zusammengesetzte Absorptionspipette[1]) (Fig. 100) findet in solchen Fällen Anwendung, wo das zu benutzende Absorptionsmittel durch den Sauerstoff der Luft eine Veränderung erleidet, wie dies z. B. bei pyrogallussaurem Kali, Kupferchlorür, Eisenoxydulsalzen u. a. m. der Fall ist. Versuche, welche W. Hempel anstellte, haben gezeigt, dass das Ueberschichten derartiger oxydabler Lösungen mit hochsiedendem Petroleum die Oxydation zwar zu verlangsamen, keineswegs aber gänzlich zu verhindern vermag, und dieser Umstand gab Veranlassung zur Entstehung der nachfolgend beschriebenen Pipette, welche die Aufbewahrung der Absorptionsflüssigkeit in einer sauerstofffreien Atmosphäre ermöglicht.

Die zusammengesetzte Absorptionspipette besteht aus vier Glaskugeln *a*, *b*, *c*, *d* von je 100 ^{cbcm} Inhalt, welche durch die

---

[1]) Bezugsquelle: Oscar Leuner, Mechaniker am Königl. Polytechnikum Dresden. Preis 5 Mark.

gebogenen Röhren *e*, *f*, *g* mit einander communiciren. Die Kugel *a* läuft in das doppelt gebogene, ca. 0,5 mm weite, sehr dickwandige Capillarrohr *k* aus. An *k* ist mittelst einer Drahtligatur ein kurzes Stück Gummischlauch *l* befestigt.

Fig. 100.

Das Kugelsystem ist, unter Berücksichtigung der bei der einfachen Pipette angegebenen Vorsichtsmaassregeln, auf einer Holzfassung befestigt.

Um die Pipette zum Gebrauch vorzubereiten, schliesst man das bei *l* übergeschobene Gummirohr mit einem Glasstabe und füllt von *m* aus mittelst eines kleinen Trichters die Kugel *d* mit Wasser, wodurch sich bei *g* sogleich hydraulischer Verschluss bildet. Hierauf steckt man an Stelle des Glasstabes in das Gummistück *l* einen kleinen Trichter, den man mit Absorptionsflüssigkeit füllt, und saugt bei *m* mittelst eines übergeschobenen längeren Gummischlauches so viel von der in der Pipette eingeschlossenen Luft weg, bis die Kugel *a* und die Röhren *k* und *e* vollständig mit Absorptionsmittel erfüllt sind. Hierauf schliesst man die Pipette bei *l* und schüttelt sie einige Zeit, um aus dem Gasinhalt der Kugel *b* den absorbirbaren Theil zu entfernen. Schliesslich saugt man bei *m* so viel Gas aus der Kugel *b*, dass die in *d* befindliche Flüssigkeit in die Kugel *c* tritt und dieselbe vollkommen erfüllt; sollte die im Anfang eingegossene Wassermenge hierzu nicht ausreichen, so muss dieselbe nachträglich noch vermehrt werden.

Bei der so vorgerichteten Pipette sind die Röhren *k* und *e* und die Kugel *a* mit Absorptionsmittel, der Raum von *b* und *f* mit einem sauerstofffreien Gase, *c* und *g* mit Wasser, *d* mit Luft gefüllt. Da sich nirgends ein Schliff oder eine Gummiverbindung befindet, so hält sich das Absorptionsmittel so lange, bis es durch die Analysen aufgebraucht ist, wenn man nur Sorge trägt, die Röhre *l* nach jeder Operation mit einem Glasstab zu schliessen. Auch hier empfiehlt es sich, die im Laufe der Zeit durch die Pipettenfüllung zur Absorption gebrachten Gasvolumina zu notiren, um immer beurtheilen zu können, ob das Reagens noch wirkungsfähig ist.

Die Handhabung der zusammengesetzten Pipette erfolgt genau in derselben Weise, wie die der einfachen.

c) Apparate zum Messen von Gasen.

In unmittelbarer Beziehung zu den vorstehend beschriebenen Absorptionspipetten steht die von W. Hempel construirte Gasbürette [1]), ein Apparat, den Jeder vortrefflich finden wird, der sich durch wiederholte Benutzung desselben mit seiner Handhabung vertraut gemacht hat. Die Hempel'sche Gasbürette (Fig. 101) besteht aus den beiden Glasröhren *a* und *b*, welche in mit Blei stark beschwerte Holzfüsse eingesetzt sind und durch einen etwa 120 cm langen, sehr dünnen Gummischlauch mit einander in Verbindung stehen. Der Gummischlauch ist, um das Reinigen der Bürette zu erleichtern, in der Mitte zerschnitten, die entstandenen Enden sind durch ein Glasrohr verbunden. Die Röhren *a* und *b* sind innerhalb der Holzfüsse rechtwinklig umgebogen und conisch verengt, das aus dem Holze herausragende Ende hat etwa 4 mm äusseren Durchmesser und ist etwas aufgekröpft, so dass ein übergezogener Gummischlauch mittelst einer Drahtligatur dauerhaft daran befestigt werden kann.

Fig. 101.

Die Röhre *b*, die Messröhre, verläuft an ihrem oberen Ende in das circa $^1/_2$ bis 1 mm weite, 3 cm lange starkwandige Röhrchen *c*, an welches ein kurzes Stückchen neuen schwarzen Gummischlauchs befestigt ist; ein Quetschhahn schliesst, indem er das Gummistück dicht hinter der Röhre zuklemmt, dieselbe in vollständig genügender Weise ab. Ein zeitweiliges Controliren dieses

[1]) W. Hempel, Ueber technische Gasanalyse, 1877, S. 8. — Bezugsquelle: Oscar Leuner. Mechaniker am Königl. Polytechnikum Dresden. Preis 9 Mark.

Verschlusses bezüglich seiner Dichtheit ist unerlässlich, wie denn auch nach dem Gebrauche der Bürette der Quetschhahn immer abgenommen werden muss, wenn der Gummischlauch nicht leiden soll.

Da das Glasrohr *c* sehr eng ist, so entsteht dadurch, dass man unter dem Gummischlauche Ablesungen nicht machen kann und der Quetschhahn nicht immer in ganz gleicher Weise hinter der Röhre angesetzt wird, kein Fehler. Die Volumdifferenzen liegen weit unter den Zehntelcubikcentimentern und können unbedenklich vernachlässigt werden.

Die Messröhre ist in 100 ^{cbcm} getheilt, so dass der unterste Theilstrich sich etwas über dem Holzfusse befindet. Die Cubikcentimeter sind in Fünftel getheilt, die Zahlen so angeschrieben, dass dieselben an der einen Seite hinauf, an der andern herunter laufen. Die Röhre *a*, die sogenannte Niveauröhre, ist an ihrem oberen Ende trichterförmig erweitert, um ein leichtes Eingiessen von Flüssigkeit zu gestatten.

Um mit Hilfe der Hempel'schen Bürette ein Gas abzusaugen und zu messen, füllt man die Röhren *a* und *b* zunächst mit Wasser, wobei man Sorge tragen muss, dass alle Luft aus dem Gummischlauche ausgetrieben wird, was durch passendes Heben und Senken der Röhren erreicht werden kann, und verbindet hierauf mittelst eines mit Wasser gefüllten Glas- oder Gummirohres die Bürette mit dem das Gas enthaltenden Raume. Das Füllen des Verbindungsrohres mit Wasser lässt sich hierbei einfach durch Heben der Niveauröhre bewerkstelligen.

Soll das Gas in die Bürette übergeführt werden, so fasst man das Rohr *a* mit der linken Hand, klemmt durch Andrücken des kleinen Fingers an die innere Fläche der Hand den Schlauch bei *e* ab und giesst das in *a* befindliche Wasser aus. Oeffnet man hierauf den Quetschhahn *f*, während man die Niveauröhre auf den Fussboden des Zimmers stellt, so fliesst das in der Messröhre befindliche Wasser nach jener über und aspirirt das abzusaugende Gas. Man lässt die Füllung bis unter den Nullpunkt der Röhre vorschreiten und sodann das an der Glaswandung haftende Wasser zusammenfliessen, während der Quetschhahn inmittelst wieder geschlossen wird; hierauf comprimirt man durch entsprechendes Heben der Niveauröhre das Gasvolumen so weit, dass das Wasser bis über den Nullpunkt der Messröhre emportritt, klemmt den Gummischlauch bei *g* mit zwei Fingern ab und lässt den Wasserüberschuss durch vorsichtiges Lüften des

Schlauches eben so weit zurücktreten, dass der Wasserspiegel genau mit dem Nullpunkt zusammenfällt. Durch momentanes Oeffnen des Quetschhahnes hebt man die Comprimirung des Gases auf und hat nun genau 100 ^{cbcm} desselben unter Atmosphärendruck in der Bürette abgeschlossen.

Auf solche Weise erreicht man am leichtesten und sichersten das Absperren eines bestimmten Gasvolumens; handelt es sich um das Abmessen unbestimmter, vorher nicht bekannter Gasvolumina, so erfolgt dieses in der gewöhnlichen Weise durch Einstellung beider Flüssigkeitsspiegel in eine Ebene. Das wechselsweise Hoch- und Tiefstellen der beiden Röhren erreicht man in bequemer Weise durch die Anwendung einer einfachen Holzbank.

d) Apparate zum Messen von Gasen unter gleichzeitiger Absorption einzelner Gasbestandtheile.

Die vorstehend beschriebene Hempel'sche Gasbürette kann ebensowohl zum blossen Abmessen eines Gasgemenges als auch zur Absorption eines darin enthaltenen Gasbestandtheils dienen. Um eine derartige Absorption zu bewerkstelligen, verdünnt man durch Senken der Niveauröhre das abgesperrte Gas, bis es anfängt, in den Gummischlauch zu treten, klemmt dann mit der innern Hand und dem kleinen Finger den Schlauch bei *c* ab und giesst das in der Röhre *a* befindliche Wasser aus. Hierauf füllt man letztere mit der Absorptionsflüssigkeit und hebt dieselbe so hoch, als der Gummischlauch es gestattet; es tritt dann ein beträchtliches Quantum Reagens ein, allerdings etwas verdünnt durch das im Schlauch verbliebene Wasser.

Man bringt nun, nachdem man den Schlauch bei *g* mit der Hand zugeklemmt hat, durch heftiges Schütteln das Gas in innigste Berührung mit dem Absorptionsmittel und liest, wenn keine Volumverminderung mehr eintritt, unter Gleichstellung der Flüssigkeitsniveaus das verbliebene Gasvolumen an der Gradirung der Messröhre ab.

W. Hempel giebt sehr beherzigenswerthe Winke bezüglich der Vermeidung von Ablesungsfehlern, wie solche sehr leicht entstehen können, wenn man mit wässrigen Sperrflüssigkeiten arbeitet. Zu diesen Fehlern gehört zunächst die Ungenauigkeit, welche das Adhäriren von Flüssigkeiten an

Glaswandungen veranlasst. Man kann sich leicht durch Versuche überzeugen, dass eine mehrere Zehntelcubikcentimeter betragende Differenz eintritt, je nachdem man unmittelbar nach dem Durchschütteln des Gases mit dem Sperrwasser, oder eine, oder fünf Minuten später die Ablesung vornimmt. Der Ausfall kann aber ein noch grösserer werden und bis zu einem ganzen Cubikcentimeter steigen, wenn man an Stelle reinen Wassers träger fliessende Flüssigkeiten, wie alkalische Laugen, concentrirte Säuren, Salzlösungen u. dgl. anwendet. Ausserdem spielt hierbei, wie bei allen Adhäsionserscheinungen, die Beschaffenheit der Oberfläche des Glases eine grosse Rolle und es kann diese schon durch einen hauchartigen Ueberzug von Fett merklich beeinflusst werden.

Aus diesem Grunde hat man, wenn es sich um Erlangung genauer Resultate handelt, vor der Ablesung jederzeit das vollkommene Zusammenlaufen der Sperrflüssigkeit in der Messröhre abzuwarten und zwar erfordert dieses beispielsweise bei Wasser 5 Minuten, bei fünfprocentiger Natronlauge 10, bei concentrirter Schwefelsäure 15 bis 20 Minuten. Beobachtet man diese Maassregel, so kann man auch beim Messen der Gase über Wasser eine Genauigkeit erreichen, die derjenigen wenig nachsteht, welche man bei Anwendung von Quecksilber als Sperrmittel erlangt.

Bei Anwendung der Hempel'schen Gasbürette wird diese Genauigkeit indess durch den Umstand beeinträchtigt, dass das untersuchte Gas wiederholt mit frischer Flüssigkeit in nicht unbedeutender Menge in Berührung kommt und dadurch auch die minder absorbirbaren Gasbestandtheile in bemerkenswerther Weise gelöst werden. Ausserdem erleidet der verbindende Gummischlauch durch viele Absorptionsmittel einen Angriff und endlich macht sich — wie das auch bei der Winkler'schen Bürette der Fall ist — nach jeder Bestimmung die Reinigung des Apparates und die Erneuerung des Absorptionsmittels nöthig.

Alle diese Nachtheile beseitigt Hempel in einfacher und trefflicher Weise durch Combination der Gasbürette mit einer Gaspipette (S. 225). Dann dient die Bürette ausschliesslich zur Aufnahme des Gases, beziehentlich des Sperrwassers, während die Pipette das Absorptionsgefäss bildet und das Absorptionsmittel enthält. Beide Flüssigkeiten kann man vorher durch Schütteln mit den in Frage kommenden wenig löslichen Gasen, z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoff u. s. w., sät-

tigen, und da dieselben sehr lange benutzbar bleiben, so sind die erwähnten Absorptionsfehler dauernd ausgeschlossen.

Fig. 102.

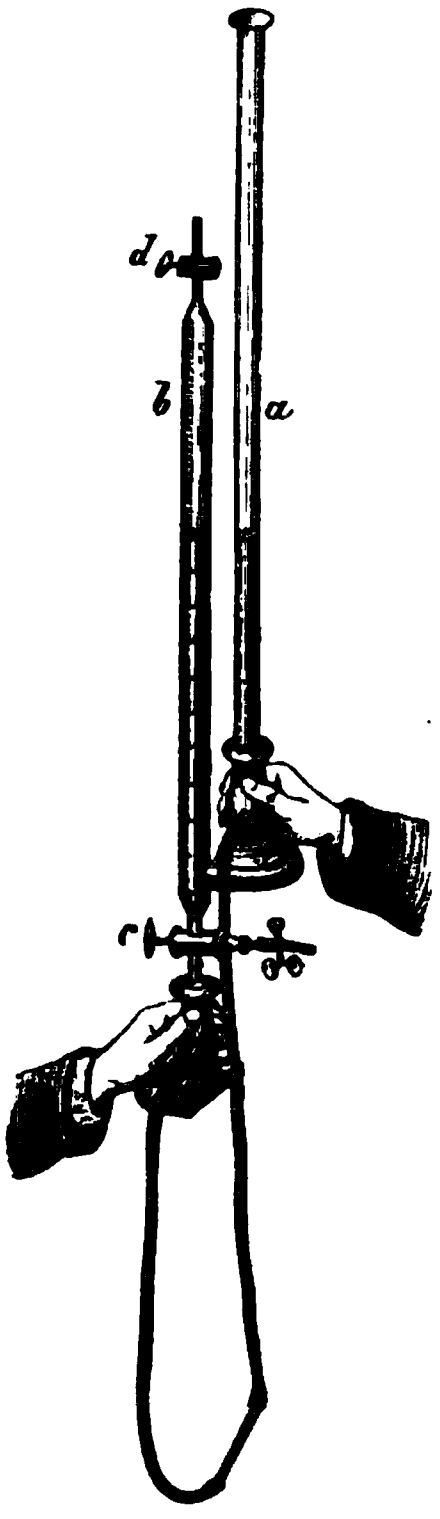
Das Arrangement des Apparates ist in Fig. 102 veranschaulicht. Nachdem man die Bürette *b* mit genau 100 ^{cbcm} des zu untersuchenden Gases gefüllt (S. 229), die in der Pipettte enthaltene Absorptionsflüssigkeit aber bis zur Mündung des Schlauchstückes *i* emporgetrieben hat, stellt man die Pipette auf das Holzgestell *G* und verbindet *i* mit *d* durch ein 0,3 ^{mm} weites Capillarrohr *f*, welches vorher mit Wasser gefüllt worden war. Oeffnet man hierauf den Quetschhahn, indem man gleichzeitig die Niveauröhre *a* hebt, so strömt das zu untersuchende Gas durch das Verbindungsrohr in die Absorptionspipette über. Man lässt nun noch etwa $1^1/_2$ ^{cbcm} Wasser nachtreten, wodurch das Capillarrohr ausgespült und von dem vorher darin enthaltenen Absorptionsmittel hinlänglich befreit wird. Das Gas befindet sich dann zwischen zwei Flüssigkeitssäulen, dem Absorptionsmittel und dem die Capillare erfüllenden Wasser, abgeschlossen. Hierauf löst man, nachdem die Bürette mittelst des Quetschhahnes geschlossen worden ist, die Verbindung und bringt durch etwa zwei Minuten lang andauerndes Schütteln der Pipette das Gas zur Absorption. Dann verbindet man dieselbe wieder mit *d* und lässt, indem man das Niveaurohr auf den Fussboden stellt, das Gas in die Bürette zurückströmen, wobei man Obacht hat, dass das Absorptionsmittel eben nur bis in die Verbindungscapillare *f* dringt. Ist dies geschehen, so schliesst man den Quetschhahn, entfernt die Pipette und liest unter Beobachtung der üblichen Regeln das Volumen des verbliebenen Gases ab.

Die Gasbürette ist, falls man nicht ungeschickt operirt hat, nach dem Versuche zur folgenden Analyse wieder vorbereitet. War Reagens in dieselbe getreten, so wird sie gereinigt, indem

man sie einfach mit Wasser ausspült. Indem man für jedes Reagens eine besondere Pipette verwendet, ist man im Uebrigen aller unangenehmen Reinigungsarbeiten überhoben. Hat man es mit veränderlichen, namentlich oxydablen, Absorptionsmitteln zu thun, so tritt an die Stelle der einfachen die zusammengesetzte Absorptionspipette (S. 226).

Gilt es Gase zu analysiren, die sehr beträchtlich löslich in Wasser sind, wozu schon die Kohlensäure gehört, wenn, wie z. B. im Leuchtgas und in Flammengasen, ihr Partialdruck nicht ein sehr geringer ist, so kann man das Anfangsvolumen nicht durch Auffangen über mit Gas gesättigtem Wasser bestimmen. Hempel verwendet in solchen Fällen die abgeänderte Winkler'sche Gasbürette [1]) (Fig. 103). Dieselbe besteht, ähnlich der ursprünglichen, S. 132 beschriebenen, aus der Niveauröhre *a* und der Messröhre *b*, welche in diesem Falle durch einen ohngefähr 120 cm langen, dünnen Gummischlauch verbunden sind und in mit Blei stark beschwerten Holzfüsschen stecken. Die Messröhre *b* wird durch ein ca. 100 cbcm fassendes Glasrohr gebildet, welches dicht über dem Holzfusse von einem Dreiweghahn *c*, oben durch einen einfachen Glashahn *d* begrenzt ist. Der Raum zwischen beiden Hähnen ist in genau 100 Theile, diese in Fünftel getheilt. Der obere Glashahn *d* muss in ein nur ½ bis 1 mm weites dickwandiges Rohr auslaufen, damit beim Hin- und Herfüllen von Gasen nicht Bläschen derselben hängen bleiben. An Stelle des oberen Hahnes *d* kann auch der bei der einfachen Gasbürette verwendete Verschluss durch Gummischlauch und Quetschhahn treten.

Fig. 103.



Vor dem Einfüllen der Gasprobe muss das Messrohr vollkommen ausgetrocknet werden, nach Befinden dadurch, dass man

---

[1]) W. Hempel, Ueber technische Gasanalyse, 1877, S. 32. — Bezugsquelle: Oscar Leuner, Mechaniker am Königl. Polytechnikum Dresden. Preis 15 Mark.

es erst mit Alkohol, dann mit Aether ausspült und nun einen raschen Luft- oder Gasstrom hindurchleitet, bis der Aether verdunstet ist. Die Füllung selbst erfolgt in der S. 134 beschriebenen Weise.

Die Bunte'sche Gasbürette (S. 144) hat durch Ernst Büchner [1]) eine Abänderung erfahren, welche den Zweck hat, einem möglichen Zerbrechen der Röhre beim Anfassen am Trichteraufsatze und darauf folgendem Schütteln mit der Hand vorzubeugen. Während bei dem ursprünglichen Apparat der Trichteraufsatz eine nach oben offene, durch den Ballen der Hand verschliessbare Glocke bildete, hat Büchner ihn nach oben wieder zur Röhre verjüngt und durch einen einfachen Glashahn abgeschlossen. Das Einfüllen des Sperrwassers in den Aufsatz erfolgt durch den zwischen diesem und der Messröhre befindlichen Dreiweghahn, die Bewegung der Bürette durch Hin- und Herschaukeln an einem mit drehbarer Klemme versehenen Stativ, welches durch Anziehen einer Stellschraube auch die dauernde Horizontalstellung der Röhre gestattet.

Auch H. Seger [2]) hat sich veranlasst gesehen, eine Abänderung an der Bunte'schen Bürette zu treffen. Das hierdurch entstandene Instrument, mit dem sich eben so rasch arbeiten lässt wie mit dem Orsat'schen Apparat, welches aber dabei die Vorzüge grösserer Billigkeit, zuverlässigen Schlusses und schärferer Resultate besitzt, besteht (Fig. 104) aus einem cylindrischen, im oberen Theile erweiterten Messgefäss *d* von etwas über 100 ^{cbcm} Inhalt, dessen unterer verengter Theil von ca. 30 ^{cbcm} Inhalt mit einer Theilung in $^1/_{10}$ ^{cbcm} versehen ist. Der Nullpunkt der Theilung liegt etwa 5 ^{cm} über dem unteren Abschlusshahn; von hier aus enthält die Bürette genau 100 ^{cbcm}.

Das Messgefäss ist unten durch einen einfach gebohrten Hahn *f* verschliessbar, welcher in eine Spitze ausläuft, oben durch den Dreiweghahn *g*, welcher sowohl eine Communication mit der äusseren Luft, als mit dem kugelförmigen Aufsatz *e* von 50 bis 60 ^{cbcm} Inhalt gestattet. Da bei der ursprünglichen Bunte'schen Bürette in dem capillaren Verbindungsstück zwischen Mess-

---

[1]) Ernst Büchner, Dingl. pol. J., 228. 46. — Bezugsquelle: J. Greiner in München, Neuhauserstr. 49. Preis: Bürette 25 Mark, Stativ 15 Mark, Etui 1 Mark 20 Pf.

[2]) H. Seger, Thonindustrie-Ztg., 1878, No. 25 u. 26. — Bezugsquelle: Rob. Muencke, Berlin N. W., Luisenstrasse 58. Preis 17 Mark 50 Pf.

rohr und Dreiweghahn beim Umschütteln leicht Luftblasen hängen bleiben, die sich schwer entfernen lassen, so hat Seger dieses capillare Verbindungsstück weggelassen und den Dreiweghahn unmittelbar auf das Messgefäss aufgesetzt. Das Gefäss *e* enthält das zum Ausspülen der Bürette erforderliche Waschwasser, ist aber nicht mit Marke versehen. Soweit nämlich mit der Bürette Messungen vorgenommen werden, erfolgen diese unter atmosphärischem Druck, und zwar dient als Ausgleichsmittel das in

Fig. 104.

dem communicirenden Rohr *h* enthaltene Wasser, dessen Spiegel man mit dem Flüssigkeitsspiegel in der Bürette in gleiches Niveau bringt. Das Rohr *h* ist senkrecht verschiebbar und steht durch einen mit Quetschhahn verschliessbaren engen Gummischlauch mit dem Hahne *f* der Messröhre in Verbindung. Die Bürette ist in einen Arm eingespannt, welcher drehbar ist, so dass das Durchschütteln von Gas und Flüssigkeit durch eine pendelnde Hin- und Herbewegung ermöglicht wird.

Seger füllt die zu untersuchende Gasprobe nicht direct von der Entnahmestelle, sondern aus einer Aufbewahrungsröhre (S. 220) in die Bürette über. Das Verfahren hierbei ist folgendes:

Zunächst füllt man die Bürette aus einer höher stehenden Flasche *k* mit Wasser, indem man dieses durch einen, mit dem Hahn *f* verbundenen Kautschukschlauch zuführt. Die Luft lässt man durch den Dreiweghahn *g* entweichen. Dann wird das die Gasprobe enthaltende Gefäss *B* in einen mit Wasser gefüllten Cylinder gesetzt, der den unteren Verschluss bildende Glasstab unter Wasser entfernt und an dem andern Schlauchende mittelst eines Glasröhrchens ein capillarer Gummischlauch befestigt. Nach Oeffnung des Quetschhahns lässt man erst 20 bis 25 cbcm der Gasprobe frei austreten, um die im Schlauch enthaltene Luft zu verdrängen, schiebt diesen dann auf die horizontale Spitze des Hahnes *g* auf und lässt das Wasser aus dem Hahn *f* ausfliessen. Ist die Bürette ganz mit Gas gefüllt und sind die Hähne wieder geschlossen, so hat man das Volumen zunächst auf 100 cbcm zu bringen. Es geschieht dies, indem man wieder durch den Hahn *f* aus dem Gefäss *k* so viel Wasser einfliessen lässt, dass der Spiegel desselben auf dem Nullpunkt der Theilung steht. Das Gas in der Bürette hat nun natürlich eine höhere Spannung, als die äussere Luft; zur Ausgleichung des Drucks hat man nur nöthig, den Hahn *g* einen Augenblick nach aussen zu öffnen, um den Ueberschuss austreten zu lassen.

Um die Absorptionsflüssigkeiten in die Bürette zu bringen, verfährt Seger ganz in der von Bunte vorgeschlagenen Weise (S. 146). Nach erfolgter Absorption müssen die Absorptionsflüssigkeiten, die sehr verschiedene Adhäsion am Glase zeigen, erst durch aus dem Aufsatz *e* nachfliessendes Wasser verdrängt werden, bevor die Ablesung erfolgen kann. Der Abfluss erfolgt ohne Gasverlust durch den Hahn *f* und zwar entledigt man sich am besten aller abfallenden Flüssigkeiten durch einen in den Arbeitstisch eingelassenen Trichter.

Nach dem Verschluss des Hahnes *g* geschieht dann die Ausgleichung des Drucks durch Verbindung des unteren Hahnes *f* mit dem communicirenden Rohr *h*, worauf das Einstellen der Flüssigkeit in gleiches Niveau und das Ablesen erfolgen kann. Das Aufschieben des Gummischlauches auf die Spitze des unteren Hahnes muss selbstverständlich mit der Vorsicht geschehen, dass keine Luftblasen mit eingeschlossen werden, was man durch vorheriges Ausfliessenlassen von etwas Wasser vermeiden kann.

Sind sämmtliche absorbirbaren Gasbestandtheile beseitigt und der nicht absorbirbare Gasrest gemessen, so kann man letzteren durch den capillaren Schlauch *i* in ein Eudiometer oder einen anderen Verbrennungsapparat überführen.

Der vielverwendete Orsat'sche Apparat zur Untersuchung der Rauchgase (S. 159 u. f.) hat ebenfalls in der jüngsten Zeit mehrfache Umgestaltung erfahren, so durch Schwackhöfer [1]), Ferd. Fischer [2]) und J. Kasalowsky. [3]) Unter diesen neuen Constructionen verdient besonders diejenige von Ferd. Fischer Erwähnung, welche viele Aehnlichkeit mit der von Rob. Muencke (S. 172) zeigt, so dass auf deren Abbildung und Beschreibung verwiesen werden kann. Während jedoch der Muencke'sche Apparat 60 cm hoch und 40 cm breit ist, beschränkt sich die Höhe des Fischer'schen auf 50 cm, seine Breite auf 25 cm, so dass ersterer beinahe den doppelten Raum einnimmt. Um die Absorptionsflüssigkeit vor der Einwirkung der atmosphärischen Luft zu schützen, enden die Mündungen der U-Röhren in ein gemeinsames Rohr, welches in einen etwa 200 cbcm fassenden, schlaffen Gummiballon führt. Hierdurch wird das Aufgiessen einer Oelschicht überflüssig, was deshalb vortheilhaft erscheint, weil beim Transport des Apparates leicht Oel in die Absorptionsgefässe gelangt. Zweckmässig ist es ferner, dass die an den Absorptionsgefässen befindliche Marke sich oberhalb der Kautschukverbindungen befindet, wodurch diese stetig dicht gehalten werden. Dem leicht transportablen und bequem zu handhabenden Apparate ist ein Pyrometer (Dingl. pol. Journ., 225, 468), ein Thermometer und ein kleiner Zugmesser beigegeben. [4])

Anhangsweise möge noch erwähnt werden, dass auch Georg Lunge's minimetrischer Apparat (S. 122) eine zweckmässige Verbesserung erfahren hat. [5]) Zuweilen, namentlich beim Mangel

---

[1]) Schwackhöfer, Wochenschr. d. österreich. Ingenieur- und Architectenvereins, 1877, 298; Oesterreich. Zuckerzeitschrift, 1877, 561; Dingl. pol. J., 227, 257. — Bezugsquelle: A. Schromm, Wien, Hernals, Veronikagasse 34. Preis, je nach Grösse, 80, 95 u. 130 Fl. Ö. W.

[2]) Ferd. Fischer, Dingl. pol. J., 227, 258.

[3]) J. Kasalowsky, Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen, 1878, 407; Dingl. pol. J., 230, 480; vgl. ferner: Dingl. pol. J., 231, 560.

[4]) Bezugsquelle: W. Apel, Universitätsmechanikus in Göttingen. Preis: 70 Mark. Ferner: W. J. Rohrbeck, Luhme & Co. in Berlin S. W., Königgrätzer Str. 112.

[5]) G. Lunge, Dingl. pol. J., 231, 331.

an Uebung, kann es vorkommen, dass die Kautschukbirne zusammengepresst wird, bevor man das Schlauchende des Einsaugerohrs mit den Fingern geschlossen hatte; in solchem Falle wird die Absorptionsflüssigkeit aus der Flasche herausgedrückt und der Versuch ist verloren. Nach dem Vorgange von Angus Smith, der das „minimetrische" Princip überhaupt zuerst anwendete, und demjenigen von Fischli, hat nun G. Lunge jenes Einsaugrohr mit einem Ventil versehen, welches den Abschluss desselben selbstthätig bewirkt, sobald die im Apparat enthaltene Luft durch einen Druck auf die Birne zusammengespresst wird.

Fig. 105.

Das angewendete, höchst einfache und billige Ventil ist aus Fig. 105 ersichtlich. Ein Glaskügelchen wird durch einen oben abgeplatteten Stiel in einem kurzen Stückchen Kautschukrohr, das in dem Einsaugerohr steckt, lose spielend festgehalten, so dass es nicht herabfallen kann. Beim Zusammendrücken der Birne *d* legt sich das bei *b* angebrachte Ventil gegen den Kautschuksitz an und verhindert das Entweichen von Luft oder Flüssigkeit; die Luft kann nur durch das Ventil bei *c* entweichen. Beim Loslassen fällt das Kügelchen wieder zurück und das anzusaugende Gas tritt durch das Saugrohr in die Absorptionsflüssigkeit ein. Man hat also nichts weiter zu thun, als mit der rechten Hand die Birne zu handhaben, mit der linken aber das Umschütteln der Flüssigkeit zu bewerkstelligen. [1])

5) Apparate zur Gasverbrennungsanalyse.

Durch Auffindung neuer vervollkommneter Verbrennungsmethoden ist der technischen Gasanalyse in letzter Zeit ein äusserst schätzenswerther Gewinn erwachsen. Die früher ziemlich umständliche und mühevolle Untersuchung von brennbaren Gasgemischen, wie solche, meist aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen nebst mehr oder weniger Stickstoff bestehend, so häufig den bei der Absorptionsanalyse bleibenden Rest bilden, lässt sich jetzt eben so rasch, wie elegant und genau ausführen.

---

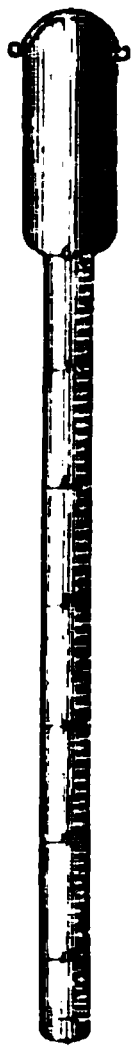
[1]) Bezugsquelle: Mechaniker Cramer in Zürich, Steingasse 7. Preis des completen Apparates 2 Mark 80 Pf. (3½ Frs.)

Allerdings erfordern derartige Arbeiten etwas complicirtere Apparate und grössere manuelle Uebung, als die so überaus einfachen absorptiometrischen Operationen; trotzdem aber lässt sich jetzt schon sagen, dass sie vollkommen dem practischen Bedürfniss genügen und der technischen Gasanalyse die so lange herbeigewünschte Abrundung gegeben haben.

a) Gasverbrennung unter Anwendung von Sauerstoff.

H. Seger [1]) bedient sich zur Untersuchung eines, Wasserstoff und Kohlenwasserstoff enthaltenden, Gasgemenges, wie solches nach vorheriger Entfernung sämmtlicher absorbirbarer Gasbestandtheile übrig bleibt, einer einfachen und bequemen Verpuffungsmethode. Die Verbrennung erfolgt nach vorherigem Zusatz von reinem Sauerstoff, eventuell electrolytischem Knallgas, in einem Eudiometer unter Anwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit. Dieses Eudiometer besitzt etwa 130 ^{cbcm} Fassungsraum und ist, übereinstimmend mit der S. 234 beschriebenen Seger'schen Gasbürette, mit einer Theilung in Cubikcentimeter und deren Zehntel versehen. In seiner obern Wölbung sind zwei Platindrähte eingeschmolzen (Fig. 106), welche die Einführung des die Verpuffung bewirkenden electrischen Funkens gestatten. Im oberen Theile ist das Eudiometerrohr zweckmässig erweitert und mit einer Korkumhüllung von 1 ^{cm} Dicke bei etwa 8 ^{cm} Länge umgeben, welche es beim Anfassen mit der Hand vor Erwärmung schützt. Die Graduirung der Eudiometerröhre braucht sich nur auf den unteren cylindrischen Theil zu erstrecken.

Fig. 106.



Handelt es sich nun darum, einen in der Bürette *C* (Fig. 107) enthaltenen, keine absorbirbaren Bestandtheile mehr enthaltenden Gasrest in das Eudiometer überzuführen, um ihn sodann durch die Verpuffungsmethode weiter zu untersuchen, so schiebt man einen capillaren, unten in ein gekrümmtes Glasröhrchen ausgehenden Kautschukschlauch

---

[1]) H. Seger, Thonindustrie-Ztg., 1878, No. 25 u. 26. — Bezugsquelle für die Seger'schen Apparate zur Gasverbrennungsanalyse: Rob. Muencke, Berlin N. W., Luisenstr. 58. — Preise: Eudiometer 9 M.; Stativ 4 M. 40 Pf.; Verschlusslöffel 75 Pf.; Porzellanwanne mit Gummiplatte 5 M. 75 Pf.; Glascylinder 60 ^{cm} hoch, 8 ^{cm} weit, à 3 M. 60 Pf.; Knallgasapparat 11 M. 75 Pf.

auf die Spitze des Hahnes *g* und füllt ihn zunächst mit Wasser, indem man dieses aus *e* zufliessen lässt, während das Schlauchende sich in der Wasserwanne *m* des Eudiometers *D* befindet, und zwar so lange, bis keine Luftblasen mehr aufsteigen. Dann wird das Ende des Schlauches unter die Mündung des mit Wasser gefüllten Eudiometers geschoben und durch den Hahn *f* Wasser in die Bürette einfliessen gelassen, welches das Gas ohne jeden Verlust durch den umgestellten Dreiweghahn in das Eudiometer hinüberdrängt.

Fig 107.

Darauf lässt man in das Eudiometer Sauerstoff eintreten und zwar verwendet man davon bei Feuergasen 5 bis 10, bei Generatorgasen 20 bis 30 ^{cbcm}. Es wird dieser Sauerstoff in einer Flasche *E* vorräthig gehalten, welche genau so eingerichtet ist, wie die S. 214 beschriebene Saugflasche. Die einmalige Füllung einer solchen Flasche reicht für mehrere hundert Analysen aus und durch Hochstellen des Gefässes *E*, lässt sich das Gas stetig

unter Druck erhalten. Das durch einen Glashahn verschliessbare Ableitungsrohr mündet unter dem Wasserspiegel in der Wanne des Eudiometers. Nach Hinzufügung des Sauerstoffs zur Gasprobe wird das Volumen gemessen, wobei man das Eudiometer in den mit Wasser gefüllten etwa 60 ^{cm} hohen Glascylinder *F* einsenkt und vor der Ablesung auf gleiches Niveau einstellt. Das Ausheben des Eudiometers aus der Wanne geschieht nicht durch Verschluss mit dem Daumen, sondern in einfachster, sicherster und schnellster Weise durch Untergreifen unter die Oeffnung mit einem kleinen, tiefen, langgestielten Löffel von Porzellan oder Glas (*l*).

Durch blosse Beimischung von Sauerstoff gelingt es bei Untersuchung von Feuergasen niemals, das Gasgemisch genügend explosibel zu machen. Aus diesem Grunde muss man noch einen Zusatz von Knallgas geben, welches letztere man ebenfalls vorräthig hält. Das Knallgas wird entwickelt in einem nach dem Principe des Döbereiner'schen Feuerzeugs construirten Apparat *G*, unter dessen Glocke die Platinelectroden an gut isolirten Drähten endigen.[1]) Der Strom einer Batterie von 6 Leclanché'schen Zink-Braunstein-Elementen ist ausreichend, um auch bei sehr schnellem Arbeiten das erforderliche Knallgas zu liefern. Bei Feuerluftanalysen ist ein Zusatz von 25 bis 35 ^{cbcm} erforderlich, bei Generatorgasanalysen weniger oder gar nichts. Das Ausgangsrohr des Knallgasreservoirs mündet ebenfalls unter dem Spiegel des in der Wanne befindlichen Wassers.

Nach dem Einbringen des Sauerstoffs, beziehentlich des Knallgases, welches letztere nicht gemessen zu werden braucht, ist die Explosion des Gasgemisches durch Durchschlagen eines electrischen Funkens zu bewirken, nachdem man das Eudiometer mit seiner unteren Oeffnung auf eine dicke, durch Blei beschwerte Gummiplatte, welche in der Wasserwanne liegt, aufgepresst und durch einen starken Arm des Stativs darauf festgespannt hat. Ganz zweckmässig ist es auch, als pneumatische Wanne eine gewöhnliche Quecksilberwanne von Porzellan anzuwenden, zwischen deren Seitenbänke einen Kautschukpfropfen fest einzuklemmen und diesen als Unterlage zu benutzen. Selbstverständ-

---

[1]) Man achte darauf, dass die Platinelectroden und deren Leitungsdrähte hinreichende Stabilität besitzen; andernfalls kann es sich, wie dies geschehen, ereignen, dass in Folge von Verbiegung oder Vibration derselben ein Funken überspringt und den Knallgasvorrath zur Explosion bringt.

lich wird diese Wanne im vorliegenden Falle mit Wasser gefüllt. Zur Entzündung des Gasgemisches kann nach Bunsen's Vorschrift eine kleine Leydener Flasche dienen, welche durch Reiben mit einem seidenen Tuche geladen wird; doch fand es Seger bequemer, einen kleinen Inductionsapparat und ein Flaschenelement (Zink-Kohle in Chromsäure) als Electricitätsquelle anzuwenden.

Nach erfolgter Explosion, die sich durch einen knackenden Ton zu erkennen giebt, wird das Eudiometer sofort ausgespannt und nach dem Aufsteigen der Wassersäule zur Abkühlung in den 60 cm hohen mit Wasser gefüllten Cylinder *F* übergehoben und darin vollständig untergetaucht. Nach fünf Minuten kann die Ablesung der durch die Verbrennung des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe bewirkten Volumenabnahme erfolgen, selbstverständlich nach erfolgter Gleichstellung des inneren und des äusseren Wasserniveaus.

Waren in dem zur Verpuffung gebrachten Gasgemenge ausser Wasserstoff auch Kohlenwasserstoffverbindungen, oder waren diese allein vorhanden, so erübrigt es noch, die Menge der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure zu ermitteln. Es geschieht dies durch Absorption mittelst starker Kali- oder Natronlauge und zwar im Eudiometer selbst. Zur Einführung des Absorptionsmittels dient ein unten durch Ausziehen über der Lampe verengtes Reagensglas *n*, das in einen durchbohrten, auf die Eudiometeröffnung passenden Gummipfropfen luftdicht eingesteckt ist; dasselbe wird nach erfolgter Füllung in den mit Wasser gefüllten Cylinder *H* versenkt, so dass der Wasserspiegel sich etwa 3 bis 4 cm über dessen oberem Rande befindet. Eine Mischung der Natronlauge mit dem darüber stehenden Wasser tritt nicht ein, da deren specifisches Gewicht ein beträchtlich höheres ist.

Das Eudiometer wird nun mittelst eines untergeschobenen Löffels in den Cylinder *H* übergehoben, unter dem Wasserspiegel über das Gläschen *n* geschoben und durch Niederdrücken durch den Kautschukpfropfen, welcher den Fuss des letzteren bildet, dicht geschlossen. Es kann nun herausgehoben und umgeschüttelt werden, wobei die Natronlauge ausfliesst, sich mit dem vorhandenen Wasser mischt und die Kohlensäure zur Absorption bringt. Das Eudiometer wird nun wieder unter den Wasserspiegel des Cylinders *H* eingesenkt, der dasselbe verschliessende Gummipfropfen sammt Röhrchen mittelst einer Tiegelzange herausgezogen, der Verschlusslöffel unter die Mündung

des Eudiometers geschoben und dieses selbst in den hohen Cylinder *I* zur Abkühlung versenkt. Die Ablesung des nun verbleibenden Gasrestes, nach Hebung des Eudiometers bis zur Einstellung des inneren und äusseren Wasserspiegels, ergiebt die Menge der aus der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe hervorgegangenen Kohlensäure.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass das zugesetzte Knallgas bei der Verpuffung vollkommen verschwindet, also überhaupt nicht in Rechnung zu ziehen ist, sind durch die eingetretene Volumenverminderung nach erfolgter Verbrennung und diejenige nach vorgenommener Absorption der Kohlensäure die Rechnungselemente für die Bestimmung der vorhanden gewesenen Kohlenwasserstoffe und des Wasserstoffs gegeben. Man hat sich eben nur zu erinnern, dass 1 Vol. Aethylen eine Explosionscontraction von 2 Vol. und als Product der Verbrennung 2 Vol. Kohlensäure liefert, während Grubengas ebenfalls eine Contraction von 2 Vol., aber nur 1 Vol. Kohlensäure, Wasserstoff endlich überhaupt nur eine $1^1/_2$ Vol. betragende Raumverminderung giebt.

Die Umfänglichkeit der Beschreibung lässt die Seger'sche Methode der Gasverbrennungsanalyse auf den ersten Blick vielleicht complicirter erscheinen, als sie dies in der That ist. Es gestattet dieselbe bei einiger Uebung ein sehr rasches Arbeiten und lässt mit Bequemlichkeit die tägliche Durchführung von 18 bis 20 vollständigen Feuerluft- oder Generatorgas-Analysen zu. Dabei ist die Genauigkeit der Resultate eine durchaus befriedigende und bei Einhaltung aller Regeln stimmmen je zwei Untersuchungen bis auf $^1/_{10}$ Procent überein. Schwankungen der Lufttemperatur werden durch Anwendung gleichmässig warmen Sperrwassers, wie man solches in einem grösseren Reservoir vorräthig hält, unschädlich gemacht; der Barometerstand kann, da eine Untersuchung kaum eine halbe Stunde Zeit erfordert, unberücksichtigt bleiben; die untersuchten Gase befinden sich bei der Ablesung stets im Zustande der Sättigung mit Wasserdampf und sämmtliche Ablesungen erfolgen über reinem Wasser, so dass also auch jene Fehler ausgeschlossen bleiben, welche durch die verschiedene Adhäsion verschiedener Flüssigkeiten am Glase hervorgebracht werden. Die partielle Absorption einzelner Gasbestandtheile wird dadurch möglichst herabgedrückt, dass man stets Sperrwasser verwendet, welches mehrere Tage im Zimmer gestanden hatte. Kohlensäurehaltiges Wasser ist zu

vermeiden, da dasselbe beim Schütteln leicht Kohlensäure abgiebt; Seger [1]) verwendet deshalb auch kein Brunnenwasser, sondern destillirtes Wasser, oder auch Regenwasser, welches vorher heftig mit Luft durchgeschüttelt und dadurch mit dieser gesättigt worden war.

c) Gasverbrennung unter Anwendung von Luft.

Fig. 108.

Zur Analyse von Gasen, für welche keine genügenden Absorptionsmittel vorhanden sind, also namentlich von Gemischen von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff, bedient sich Walther Hempel [2]) der Explosionspipette (Fig. 108). Dieselbe besteht aus den dickwandigen Glaskugeln *a*, *b*, *c*, die durch die weite unten stark verengte Röhre *d* miteinander communiciren. Die Messkugel *c* fasst etwa 100 ^{cbcm} und dient zum Abmessen der zur Verbrennung durch Explosion zu verwendenden Luft. Der Inhalt der Kugel *b* beträgt ohngefähr 50 ^{cbcm}, der der Kugel *a* 160 ^{cbcm}, so dass *a* fast ebenso viel Flüssigkeit zu fassen vermag, wie der rechte Schenkel der Pipette. An die Kugel *c* schliesst sich nach oben die ohngefähr 1 ^{cm} weite Röhre *e*, die in die $^1/_2$ bis 1 ^{mm} weite starkwandige Capillarröhre *f* endet, an welcher ein kurzes Stück Gummischlauch *g* so befestigt ist, dass man durch Zusamenpressen des Schlauches mit der starken Klemme *h* die Pipette schliessen kann. Bei *i* sind zwei feine Platindrähte einander gegenüber eingeschmolzen; dieselben stehen mit den an der Holzfassung befestigten starken Kupferdrahtösen *k* in leitender Verbindung. Ferner sind in der weiten Röhre *d* bei *l* zwei circa 5 ^{mm} breite und 15 ^{mm} lange Platinbleche so eingeschmolzen, dass sie mit ihrer Längsdimension quer, mit ihren Flächen parallel zu

---

[1]) H. Seger, Briefl. Mitth.

[2]) Walther Hempel, Ueber technische Gasanalyse. Habilitationsschrift, Dresden 1877, S. 23. — Bezugsquelle: Oscar Leuner, Mechaniker des Königl. Polytechnikums zu Dresden. Preis 15 Mark.

der Längsrichtung der Röhre *d* stehen. Die Electroden sind mit den an der Holzfassung befestigten Klemmschrauben durch angelöthete Kupferdrähte leitend verbunden. An dem Rohransatz *n* der Kugel *a* ist ein Gummischlauch mit Quetschhahn *o* mittelst einer starken Drahtligatur befestigt. Das kurze Verbindungsstück zwischen den beiden Kugeln *c* und *b* ist etwa 1 cm weit und trägt eine Marke *p*. Die Pipette ist unter Einhaltung der S. 225 beschriebenen Vorsichtsmaassregeln so auf der Holzfassung befestigt, dass die Gesammthöhe derselben gleich der Länge einer Hempel'schen Gasbürette (S. 228) ist.

Um die Pipette zu benutzen, wird sie mit etwa 160 cbcm einer fünfprocentigen reinen Kalilauge gefüllt. Das zur Darstellung dieser verwendete Aetzkali muss vorher längere Zeit geschmolzen und sorgfältig gereinigt sein, da sich aus einem mit organischen Stoffen verunreinigten Aetzkali ein organische Verbindungen enthaltendes Knallgas entwickelt, wodurch bei der hinterherigen Verpuffung mit Luft Fehler veranlasst werden können.

Die Explosion geschieht immer mit Luft, da der in derselben enthaltene Sauerstoff ausreicht, um eine vollkommene Verbrennung des zu untersüchenden Gases herbeizuführen und ferner dadurch die Garantie gegeben ist, dass nicht durch zu heftige Explosion ein Theil des Stickstoffs mit dem Sauerstoff zu Salpetersäure oder deren Abkömmlingen verbrenne, wie auf solche Weise auch die Zertrümmerung des Apparates vermieden wird. Luft hat ausserdem noch den Vorzug, dass man immer sicher ist, ein Gasgemisch von bekannter Zusammensetzung zu haben, da die durch Athmung hervorgerufene Verminderung des Sauerstoffgehaltes der Zimmerluft in den meisten Fällen vollkommen vernachlässigt werden kann.

Ehe man die Pipette benutzt, ermittelt man den Inhalt der Messkugel *c* von *g* bis zur Marke *p*. Man öffnet beide Quetschhähne, wodurch sich die Flüssigkeit in den Kugeln *a* und *b* in gleiches Niveau stellt, und wartet, bis die Kalilauge von den Wandungen der Kugel *c* abgelaufen ist, was ohngefähr fünf Minuten Zeit erfordert, stellt durch Einblasen in den Gummischlauch *q* die Flüssigkeit mit dem oberen Theil des Meniscus auf die Marke *p* ein und schliesst dann den Quetschhahn *h*. Man hat so ein dem Inhalte der Kugel entsprechendes Luftvolumen unter dem gerade herrschenden Barometerstande eingeschlossen. Verbindet man dann die Pipette mittelst der Verbindungscapillare

mit der oberen Mündung einer Hempel'schen Gasbürette, die vorher mit Wasser gefüllt worden war, so kann man durch Senken des Niveaurohrs und darauf folgendes Oeffnen des Quetschhahns die in der Explosionspipette abgeschlossene Luft in die Bürette saugen und messen. Betrug der Inhalt der Kugel *c* mehr als 100 ^{cbcm}, so muss natürlich das Gas in zwei Portionen gemessen werden. Durch Wiederholung des Versuchs lässt sich der Inhalt der Messkugel mit Sicherheit und hinreichender Schärfe ermitteln.

Man gewöhne sich daran, nach jedem Versuche die Pipette sofort bis unter die Marke *p* mit Luft zu füllen, weil dann beim Abmessen der zur Explosion zu verwendenden Luft das Zusammenlaufen der Flüssigkeit nicht abgewartet zu werden braucht und somit an Zeit gespart wird.

Die Explosionspipette dient ausschliesslich zur Verbrennung von Gasgemischen, die aus Wasserstoff oder Grubengas und Stickstoff bestehen, wie solche übrig bleiben können, wenn man einem zusammengesetzten Gase die absorbirbaren Bestandtheile nach und nach sämmtlich entzogen hat. Es werden diese Absorptionen sämmtlich unter Anwendung der S. 225 und 230 beschriebenen Hempel'schen Apparate vorgenommen, derart, dass man das in der Bürette abgemessene Gas, welches der Untersuchung unterworfen werden soll, in geeigneter Reihenfolge auf die in einer Anzahl Absorptionspipetten enthaltenen Flüssigkeiten wirken lässt. So absorbirt man nach einander: Kohlensäure durch Aetzkali, schwere Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure, Sauerstoff durch alkalisches Pyrogallol oder durch feuchten Phosphor, Kohlenoxyd durch Kupferchlorür. Der nun verbleibende Gasrest wird in die Explosionspipette umgefüllt, dort mit einem gemessenen Luftquantum und einem ausreichenden Volumen Knallgas gemischt und schliesslich durch den electrischen Funken die Verpuffung eingeleitet. Um die richtigen Verhältnisse einzuhalten, hat man sich daran zu erinnern, dass Bunsen's Ermittlungen zufolge [1]) auf 100 Vol. nicht brennbaren Gases nicht weniger als 26 und nicht mehr als 64 Vol. brennbaren angewendet werden dürfen, weil sonst entweder aus Mangel an explodirbaren Gasen keine Verbrennung eintritt, oder in Folge zu heftiger Explosionen auch etwas Stickstoff mit verbrennt.

[1]) R. Bunsen, Gasometrische Methoden, II. Aufl., 73.

Hempel verwendet für jede Untersuchung 15 cbcm Gas und schlägt bei der Explosion folgendes Verfahren ein:

Nachdem die Kugel *c* der Explosionspipette bis genau zur Marke *p* mit Luft gefüllt worden ist, verbindet man das Schlauchstück *g* durch ein Capillarröhrchen mit der oberen Mündung der Gasbürette, in welcher man bereits 15 cbcm des Gases genau abgemessen hat. Durch Hochstellen des Niveaurohrs und Oeffnen des Quetschhahnes führt man das Gas in die Explosionspipette über und lässt dabei zweckmässig so viel Wasser nachtreten, dass die Verbindungscapillare sich damit füllt, worauf das Schlauchstück *g* durch den Quetschhahn *h* geschlossen wird. Man kann dann nach erfolgter Explosion sofort sehen, ob der Schluss ein dichter war. Es muss nämlich der durch die Capillarwirkung der Röhre schwebend erhaltene Wasserfaden nach der Verbrennung dicht unter dem Gummistück *g* vollständig frei von Luftblasen sein; nur in dem unteren Theile derselben finden sich meist einige Bläschen, die durch den Schlag der Explosion hineingetrieben worden sind.

Um die Mischung des zu untersuchenden Gases mit Luft explosiv zu machen, muss derselben eine genügende Menge Knallgas beigemengt werden. Zu dem Ende saugt man die im Apparat befindliche Kalilauge so weit in die Kugel *a* zurück, dass sie nur noch etwa 5 mm hoch über den bei *l* eingeschmolzenen Electroden steht, schliesst den durch eine Bunsen'sche Tauchbatterie von 4 Elementen erzeugten Strom und sieht nun im Augenblicke die Gasentwicklung beginnen. Nach 1 bis $1^1/_2$ Minuten wird die genügende Menge, ohngefähr 40 bis 50 cbcm, Knallgass entwickelt sein, die man schätzen kann, sobald man den Quetschhahn *o* öffnet und die Kalilauge zurücktreten lässt.

Nun kann zur Explosion geschritten werden. Vorher empfiehlt es sich, die Gase durch Umschütteln der Pipette genügend zu mengen; sodann saugt man mittelst des Gummischlauches *q* die Kalilauge bis in das Ansatzrohr *n* der Kugel *a*, klemmt den Quetschhahn *o* zu, hängt die Poldrähte eines Inductionsapparates in die Oesen *k* und schliesst den Strom. Die Verpuffung erfolgt unter Feuererscheinung und man sieht, namentlich im Dunklen, die Pipette einen Augenblick lang förmlich erglühen; immerhin ist die Explosion in Folge der vorgenommenen Gasverdünnung so abgeschwächt, dass ein gewöhnlicher und nicht etwa durch langen Gebrauch mürbe gewordener Gummischlauch den Stoss leicht erträgt und die Kugeln der Pipette nicht zerbrechen.

Bei der Verpuffung bleibt der im Untersuchungsobject enthaltene Stickstoff unverändert, der Wasserstoff verbrennt zu sich condensirendem Wasser, das Grubengas zu Wasser und Kohlensäure. Letztere bringt man durch Umschütteln der mit Kalilauge gefüllten Explosionspipette zur Absorption, und führt sodann den verbliebenen Gasrest, aus Stickstoff und überschüssiger Luft bestehend, in eine Hempel'sche Gasbürette über, um sein Volumen zu messen und solchergestalt die eingetretene Contraction festzustellen. Es erübrigt jetzt noch, den verbliebenen Sauerstoff in bekannter Weise durch Absorption zu entfernen; durch Subtraction des Volumens desselben vom Volumen des in Gestalt von Luft zugesetzten Sauerstoffs ergiebt sich dann die zur Verbrennung verbrauchte Sauerstoffmenge; dagegen entspricht das am Ende der Analyse unabsorbirt gebliebene Gasvolumen minus dem Volumen des in der angewendeten Luft enthalten gewesenen Stickstoffs der in den angewendeten 15 cbcm des untersuchten Gases enthaltenen Stickstoffmenge.

Bezeichnet man das unbekannte Volumen des Sumpfgases mit x, das des Wasserstoffs mit y, die Gesammtcontraction mit C, den verbrauchten Sauerstoff mit O, so hat man, aus den Verbrennungsverhältnissen der Gase abgeleitet, die beiden Gleichungen:

$$2x + {}^1/_2\, y = O \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ 1)$$
$$2x + {}^3/_2\, y = C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ 2)$$

woraus folgt:

$$x = O - \frac{C}{3}; \quad y = \frac{4C}{3} - 2O$$

Diese beiden Gleichungen ergeben also die in 15 cbcm enthaltenen Volumina Sumpfgas und Wasserstoff, die dann auf den unabsorbirbar gebliebenen Gesammtrest des untersuchten Gases umgerechnet werden müssen.

Sobald die Explosionspipette mit frischer Kalilauge beschickt worden ist, was ja zeitweilig nöthig wird, muss man letztere von gelöstem Sauerstoff und Stickstoff befreien. Zu dem Ende bläst man die Flüssigkeit vollkommen in den rechten Schenkel der Pipette über, so dass dieser ganz davon erfüllt ist, und entwickelt hierauf durch Schliessung des Stromes so lange Knallgas, bis die Electroden aus der Flüssigkeit herauszutreten beginnen. Man vertreibt sodann das entwickelte Knallgas vollkommen wieder aus dem Apparat und darf jetzt annehmen, dass sich bei er-

neuter Schliessung des Stromes ein vollkommen reines, luftfreies Knallgas entwickelt.

J. Coquillion in Paris (Quai de la Tournelle 59) hat die Beobachtung gemacht, dass Mischungen brennbarer Gase mit Luft ruhig und ohne Explosion verbrennen, wenn man sie mit einer electrisch glühenden Palladiumspirale in Berührung bringt und dass die Verbrennung eine vollkommene ist, falls es nicht an Sauerstoff mangelt. Der Umstand, dass die Verbrennungsproducte entweder, wie der Wasserdampf, von selbst zur Condensation gelangen, oder dass sie, wie die Kohlensäure, zur Absorption gebracht werden können, ermöglicht die Messung der eintretenden Contraction und damit die volumetrische Bestimmung des verbrannten Gases.

Um diese Beobachtung practisch zu verwerthen, hat Coquillion [1]) mehrere Apparate construirt und dieselben theils für die Untersuchung von schlagenden Wettern in Steinkohlengruben, theils für die Analyse von Heiz- und Verbrennungsgasen bestimmt. Es sind dieselben indessen, oder doch das Princip der Methode, erweiterter Anwendung fähig, was z. B. daraus hervorgeht, dass manche zusammengesetzten Gase, ohne gerade einer Verbrennung zu unterliegen, durch die Hitze eines electrisch glühenden Drahtes eine mit Volumenveränderung verbundene Zerlegung erleiden und dadurch bestimmbar werden.

Das Grisoumeter [2]) (vom französischen grisou, Grubengas, schlagende Wetter) hat den Zweck, den Gehalt der Grubenwetter in Steinkohlenbergwerken an leichtem Kohlenwasserstoffgas festzustellen und existirt in zwei Constructionen.

Das transportable Grisoumeter (Fig. 109) besteht aus einem Verbrennungsrohr *A*, welches in seinem mittleren Theile mit einer Graduirung versehen ist; das untere Ende dieses Rohres ist offen, das obere Ende ist durch einen Kautschukpfropfen geschlossen. Durch diesen führen zwei Messingstifte, die durch eine Spirale *F* von dünnem Palladiumdraht verbunden sind; eine dritte Oeffnung ist zur Aufnahme eines den Verschluss bildenden Glasstabes bestimmt. Das Verbrennungsrohr *A* ist von einem Glascylinder *B* umgeben, dessen oberes Ende durch eine Kaut-

---

[1]) J. Coquillion, Compt. rendus, 1877, T. 84, 458; Engineering, 1877, October, 317; Journ. f. Gasbeleucht., 1878, 40; Dingl. pol. J., 227, 262.

[2]) Bezugsquelle: M. A. Alvergniat frères, Paris, Rue de la Sorbonne 10.

Fig. 109.

schukplatte geschlossen ist, welche ebenfalls eine, durch einen Glasstab verschliessbare Oeffnung besitzt. An das untere Ende des Cylinders *B* schliesst sich ein Beutel *M*, welcher mit Wasser gefüllt ist und dessen Inhalt, ähnlich wie beim Fortin'schen Barometer durch eine Schraube in den Glascylinder emporgepresst werden kann.

An diesen Theil des Apparates schliesst sich eine sogenannte Ladungssäule nach Planté *P*, deren Pole mit den beiden Stiften im oberen Theil des Verbrennungsrohres communiciren und durch den Palladiumdraht *F'* leitend verbunden sind; eine seitlich angebrachte Schraube gestattet, den von der Planté'schen Säule gelieferten Strom zu schliessen und dadurch den Palladiumdraht zum Glühen zu bringen.

Um in der Grube die Gasprobe zu nehmen, wird zunächst das Verbrennungsrohr durch Zusammenpressen des Wassersacks vollkommen mit Wasser gefüllt; alsdann wird die Schraube wieder zurückgedreht, wobei das Wasser sinkt und das Verbrennungsrohr sich mit der zu untersuchenden Grubenluft anfüllt. Es werden hierbei die Flüssigkeitsspiegel im inneren wie im äusseren Cylinder gleichmässig auf den Nullpunkt der Scala eingestellt und sodann die selbstverständlich vorher geöffneten Glasstabverschlüsse wieder geschlossen.

Man bringt nun durch Schliessung des Stromes den Palladiumdraht *F'* zum hellen Rothglühen und sogleich beginnt die Verbrennung des Gases, um nach wenigen Augenblicken vollendet zu sein. Ueberlässt man jetzt den Apparat der rasch verlaufenden Abkühlung, so sieht man das Wasser im Verbrennungsrohr steigen und zwar steigt es um so höher, je mehr Grubengas vorhanden gewesen war. Nachdem man durch Zusammenpressen des Beutels *M* die Wasserstände im äusseren und inneren Rohre gleich gestellt hat, liest man die eingetretene Contraction ab. Der Apparat giebt den Gehalt an Grubengas direct in Procenten an, doch ist er nur anwendbar, wenn die Menge des vorhandenen

brennbaren Gases 5 bis 6 Proc. nicht übersteigt, weil sonst der vorhandene Sauerstoff zur vollkommenen Verbrennung nicht mehr ausreicht. Für Schlagwetter-Untersuchungen genügt dies, sofern es sich nur darum handelt, die Explosivität der Grubenluft nachzuweisen. Handelt es sich um die volumetrische Bestimmung grösserer Mengen brennbaren Gases, so bedient man sich eines zweiten von Coquillion angegebenen Apparates, welches derselbe das stationäre Grisoumeter nennt.

Fig. 110.

Das stationäre Grisoumeter [1]) (Fig. 110) besteht aus dem Messrohr *A*, welches oben in ein Tförmiges Stück ausläuft und an den horizontalen Armen zwei Hähne trägt. Der untere Theil der Messröhre ist verengt und besitzt eine genaue Theilung, die sich nach oben fortsetzt. An dem unteren umgebogenen Theil derselben ist ein Kautschukschlauch befestigt, welcher mit dem Wassergefäss *F* communicirt, das als Saug- und Druckflasche dient. Das Messrohr fasst 25 ^{cbcm} von den Hähnen bis zu der im unteren engeren Theil befindlichen Nullmarke und ist in halbe Cubikcentimeter getheilt. Der zweite Theil des Apparates

[1]) Bezugsquelle: M. A. Alvergniat frères, Paris, Rue de la Sorbonne 10. Preis 100 Frs.

besteht aus dem Glasgefässe *B*, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen ist; dieser bildet den Träger für die beiden Messingstifte, deren beide Enden durch die Palladiumspirale verbunden sind. Die seitlich abzweigenden capillaren Glasröhren werden einestheils mit dem Messgefäss *A*, anderentheils mit der unten offenen Glocke *C* durch Kautschukschläuche verbunden. Es taucht diese Glocke in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäss und ist auf solche Weise gesperrt. Der ganze Apparat ist durch Klammern auf einem hölzernen Gestell befestigt. Dem Grisoumeter ist ein Holzkasten beigegeben, welcher eine grössere Anzahl der S. 220 beschriebenen Röhren zur Wegnahme und Aufbewahrung der Gasproben in zweckmässiger Anordnung enthält. Diese Röhren werden in mit Wasser gefülltem Zustande in der Grube vertheilt, an den Orten, an welchen die Probenahme erfolgen soll, entleert und sodann mit dem zugehörigen weichen Kautschukpfropfen dicht verschlossen, numerirt und in den Kasten zurückgebracht. Man kann sodann ihren Inhalt der Reihenfolge der Nummern nach, entweder in der Grube selbst, oder über Tage der Untersuchung unterwerfen.

Zunächst wird der die Glocke umgebende Cylinder mit Wasser gefüllt und dieses bei geöffneten Hähnen in der Glocke emporsteigen gelassen, bis beide Flüssigkeitsniveau's gleich stehen. Es ist zweckmässig, die Höhe der Wassersäule ein für allemal durch einen Feilstrich, oder durch einen auf das Holzgestell aufgeklebten Streifen schwarzen Papiers zu markiren. Hierauf füllt man durch Heben der Flasche *F* die Messröhre *A* vollkommen mit Wasser, bis dieses am äusseren Ende der Capillare auszutreten beginnt, schliesst den Hahn, zieht den Glasstopfen von dem Proberöhrchen ab, dabei den Kautschukschlauch desselben mit den Fingern zusammenpressend, und schiebt dessen Ende über das Ausgangsrohr der Messröhre. Sodann setzt man unter das andere Ende der Proberöhre ein mit Wasser gefülltes weites Kelchglas und nimmt den Kautschukpfropfen unter dem Wasser ab. Senkt man hierauf bei geöffnetem Hahn die Flasche *F*, so tritt das Gas, ein gleiches Volumen Wasser in die Proberöhre nachziehend, aus dieser in die Messröhre über und man kann auf solche Weise, unter Beobachtung der üblichen Regeln, genau 25 ^{cbcm} zur Absperrung bringen. Das Verbrennungsgefäss *B* und der obere Theil der Glocke *C* bleiben hierbei mit Luft gefüllt.

Man schliesst jetzt den Strom und bringt dadurch die Palladiumspirale in helles Glühen; dann öffnet man den Hahn,

welcher die Communication zwischen *A* und *C* vermittelt, und lässt durch abwechselndes Heben und Senken der Flasche *F* das Gas in die Glocke und aus dieser in die Messröhre zurücktreten. Dies wiederholt man zwei bis drei Mal und kann dann sicher sein, dass die Verbrennung vollendet ist. Da das Gefäss *B* sich erwärmt, so muss man vor Ablesung der eingetretenen Contraction warten, bis Abkühlung eingetreten ist; hierauf stellt man zunächst den inneren und äusseren Wasserstand in *C* wieder gleich, schliesst den Communicationshahn, hebt die Flasche *F*, bis ihr Wasserspiegel mit demjenigen in der Messröhre zusammenfällt, und liest den Stand der letzteren ab. Die Zeitdauer einer derartigen Untersuchung beträgt 5 bis 7 Minuten und die Resultate stimmen in gnügendem Maasse überein. Nur ist es unerlässlich, dass der Apparat in allen seinen Theilen völlig dicht sei, und auf diese Dichtheit muss er zeitweilig geprüft werden. Hähne und Verbindungen werden schwach gefettet und über die Enden der Kautschukschläuche legt man Schlingen von Messingdraht. Coquillion verwendet als Sperrflüssigkeit eine concentrirte Kochsalzlösung, doch hat man auch bei Anwendung von reinem Wasser, welche viel angenehmer und sauberer ist, keine bemerkenswerthe Absorption der gebildeten Kohlensäure zu befürchten. Zumeist reicht der im Gasgemenge enthaltene und der in *B* und *C* befindliche Sauerstoff zur Verbrennung des vorhandenen Gases aus, nur muss man sich daran gewöhnen, die Glocke vor jedem neuen Versuche mit frischer Luft zu füllen. Hat man sehr reiche Gase zu analysiren, so mischt man denselben ein gemessenes Volumen Luft bei, bevor man zur Verbrennung schreitet.

Coquillion hat seine Methode auch auf die Untersuchung von Generator- und Verbrennungsgasen, welche Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe enthalten, ausgedehnt und bedient sich in diesem Falle eines etwas abgeänderten Apparates, den er Carburometer [1]) nennt. Derselbe ist in seiner einfachsten Gestaltung in Fig. 111 abgebildet und ähnelt in seiner Beschaffenheit ganz dem Grisoumeter. Von der die beiden Theile *A* und *C* verbindenden Röhre ist jedoch rechtwinkelig ein Rohransatz abgezweigt, welcher in die Glocke *D* ausmündet. Dieselbe wird mit Kalilauge gefüllt und dient zur Absorption der ursprünglich

[1]) Bezugsquelle: M. A. Alvergniat frères, Paris, Rue de la Sorbonge 10. Preis 125 Frs.

in dem zu untersuchenden Gasgemisch vorhandenen, oder der durch dessen Verbrennung gebildeten Kohlensäure. Handelt es sich um die Untersuchung von Verbrennungsgasen, so kann man, ähnlich wie beim Orsat'schen Apparate, drei derartige Glocken abzweigen, deren eine mit Kalilauge, deren zweite mit alkalischem Pyrogallol, deren dritte mit Kupferchlorürlösung gefüllt ist und in welche man, um die Absorptionsfläche zu vermehren, Asbestbündel einlegt. So kann man nach einander Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd absorbiren, hierauf Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe in *B* zur Verbrennung bringen und endlich die

Fig. 111.

Verbrennungskohlensäure durch Absorption bestimmen. Der Messröhre giebt man eine Capacität von 50 bis 100 ^{cbcm}, jede Glocke erhält ihren besonderen Sperrhahn, oder steht durch einen Dreiweghahn mit der horizontalen Capillare in Verbindung. Für den Fall, dass es sich nur um den Nachweis und die Bestimmung brennbarer Gase handelt, schlägt H. Bunte [1]) vor, das Gefäss *D* mit ammonikalischer Kupferchlorürlösung zu füllen und durch diese Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff, sowie auch etwa vorhandenes Acetylen summarisch zur Absorption zu bringen und

[1]) H. Bunte, Journ. f. Gasbeleucht., 1878, 43.

hierauf den verbliebenen Gasrest der Verbrennung zu unterwerfen, wobei man, sollte es an Sauerstoff mangeln, vorher ein gemessenes Volumen Luft zuzusetzen hat.

Der für die vorbeschriebenen Verbrennungen verwendete, spiralig gewundene Palladiumdraht soll eine Länge von 5 bis 6 ^{cm} bei $^1/_4$ ^{mm} Durchmesser besitzen. Um ihn in's Glühen zu bringen, kann man eine kleine Batterie von Bunsen'schen Elementen benutzen, Coquillion zieht es jedoch vor, eine sogenannte Ladungssäule nach Planté zu verwenden, mit welcher der Palladiumdraht 6 bis 8 Minuten glühend erhalten werden kann. Mit einem kleinen Apparat lassen sich 12 bis 15 Analysen ausführen; wenn die Wirkung desselben erschöpft ist, wird er durch eine Batterie von zwei Bunsen'schen Elementen oder vier Caland-Zellen, in welche man jede Woche frisches Wasser giebt, wieder geladen. Wenn Planté-Elemente angewendet werden, hat man Sorge zu tragen, dass die Pole nicht verwechselt werden, was dadurch vermieden wird, dass man die Drähte mit + und — markirt.

Geben die Coquillion'schen Apparate auch nicht Resultate von höchster Schärfe, so genügen sie doch für viele Zwecke vollkommen. Unbedingt nothwendig ist, dass der Palladiumdraht in helles Rothglühen gerathe, weil er bei zu niedriger Temperatur Sauerstoff aufnimmt und sich dabei mit einer blauen Anlauffarbe bedeckt. Bei Hellrothgluth wird das gebildete Oxyd wieder zersetzt. Im Uebrigen haben zahlreiche Versuche, die im Friedel'schen Laboratorim in Paris angestellt wurden, ergeben, dass auch beim Vorhandensein sehr geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen (Sumpfgas, Aethylen, Acetylen) die Verbrennung eine vollkommene ist, dass explosive Mischungen, welche nur Sumpfgas enthalten, stets ruhig verbrennen und dass nur beim Vorhandensein von Aethylen oder Acetylen die Verbrennung zuweilen eine stossweise wird.

Anknüpfend an die Vorschläge von Orsat und Coquillion bewerkstelligt H. Bunte[1]) die Verbrennung leicht entzündlicher Gase, insbesondere diejenige des Wasserstoffs, durch glühende Metalle unter Anwendung der von ihm construirten Gasbürette (S. 144). Die Anwendung des Apparates ist aus Fig. 112 ersichtlich:

---

[1]) H. Bunte, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1878, 1123; Journ. f. Gasbeleucht., 1878, 263.

A und *B* sind zwei Bunte'sche Gasbüretten, welche durch kurze Stücke Kautschukschlauch mit dem Verbrennungsrohr *V* verbunden sind. Letzteres wird durch ein 10 bis 12 ^{cm} langes, 3—4 ^{mm} weites Röhrchen von schwer schmelzbarem Glase gebildet, welches in der Mitte etwas verengt ist. Im Inneren dieses Röhrchens befindet sich an der verengten Stelle ein 15 ^{cm} langer Palladiumdraht, welcher 6 bis 7 Mal auf eine Länge von 2 bis 2,5 ^{cm} zusammengebogen ist. Der mittlere Theil des Röhrchens ist mit

Fig. 112.

einem Stück Drahtnetz umwickelt und wird durch einen Bunsen'schen Brenner erhitzt. Wird das mit der nöthigen Menge Sauerstoff oder Luft gemischte brennbare Gas im langsamen Strom an dem glühenden Palladiumdraht vorbeigeführt, so findet eine vollständige Verbrennung statt. Die hierbei eintretende Contraction kann in einfachster Weise gemessen und die Menge der entstandenen Verbrennungsproducte leicht bestimmt werden.

Um einen Verbrennungsversuch auszuführen, verfährt man in folgender Weise:

In der Bürette *A* gelangt zunächst ein geeignetes Volumen des zu verbrennenden Gases zur Abmessung, nachdem man es unter den Druck der atmosphärischen Luft plus der im Trichteraufsatz befindlichen Wassersäule gebracht hat. Man mischt

demselben hierauf ein zur Verbrennung ausreichendes, ebenfalls genau zu messendes Luftvolumen bei und füllt die Bürette *B* vollständig und bis an die Marke im Trichteraufsatz mit Wasser. Hierauf wird der mittlere Theil des Verbrennungsrohrs *V* durch den untergestellten Brenner zum Glühen erhitzt und durch geeignetes Drehen der Hähne *a''* und *b''* die Communication zwischen beiden Büretten hergestellt. Nachdem man die Hähne *a'* und *b'*, sowie den Quetschhahn geöffnet hat, treibt man durch langsames Heben der mit Wasser gefüllten Flasche *F* den Gasinhalt der Bürette *A* durch das erhitzte Verbrennungsrohr *V* nach der Bürette *B* über, wobei das in dieser befindliche Wasser in gleichem Maasse ausfliesst. Nachdem Abkühlung eingetreten ist und die früheren Druckverhältnisse wieder hergestellt worden sind, liest man den Wasserstand in *B* ab; die Differenz zwischen dieser Ablesung und der ersten (Gas + Luft) ergiebt die eingetretene Contraction, aus welcher sich das Volumen des vorhanden gewesenen brennbaren Gases leicht berechnen lässt.

Nach vorgenommenen Versuchen gestattet die vorbeschriebene Einrichtung die Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Aethylen, ohne dass, wenn man die Luft in einigem Ueberschuss beimischt, Explosion zu befürchten steht. Für die Verbrennung von Sumpfgas reicht jedoch die Hitze des Bunsen'schen Brenners nicht aus. Wendet man an Stelle von Palladium Platin an, so ist die Verbrennung entweder keine vollkommene oder es tritt Verpuffung ein.

Die Coquillion'schen und Bunte'schen Arbeiten steuern ganz auf das rechte Ziel zu, wenn sie es auch noch nicht in vollkommenster Weise erreichen lassen. Thunlichste Vereinfachung der Gasverbrennung, womöglich gänzliche Beseitigung der Verpuffungsmethode ist das, was der Gasanalytiker anstreben muss, wenn er Methoden von wirklich technischer Brauchbarkeit schaffen will. Auch Verfasser Dieses ist in solcher Hinsicht thätig gewesen und hat gefunden, dass sich explosive Gasgemische vollkommen und gefahrlos verbrennen lassen, wenn man sie innerhalb eines gläsernen Capillarrohres mit Palladium-Asbest, oder mit einem electrisch glühenden Palladiumdraht in Contact bringt.

Der hierbei verwendete Apparat ist derselbe, dessen W. Hempel sich für absorptiometrische Untersuchungen bedient, welcher S. 232 genauer beschrieben wurde und der in Fig. 113 nochmals zur Abbildung gelangt ist. Bürette wie Pipette werden

Fig. 113.

einfach mit Wasser gefüllt; in ersterer wird das zu untersuchende Gas abgemessen und hierauf mit einem zur Verbrennung sicher ausreichenden Luftvolumen gemischt, welches ebenfalls genau bestimmt werden muss. An Stelle des Röhrchens *f* setzt man sodann die Verbrennungscapillare ein, die in gleich zu beschreibender Weise vorgerichtet und erhitzt wird, und lässt das zu verbrennende Gasgemenge, durch diese hindurch, in mässig raschem Strome aus der Bürette in die Pipette und wieder in jene zurücktreten. Die eingetretene Contraction lässt sich hierauf direct ablesen und ebenso kann man etwa entstandene Kohlensäure unter Anwendung einer mit Kalilauge gefüllten Pipette absorptiometrisch bestimmen.

Bei solcher Gasverbrennung unter Anwendung von Palladium-Asbest bedient man sich eines einfachen Capillarröhrchens aus strengflüssigem Glase. In einen Rohrabschnitt von 10—12 ^{cm} Länge schiebt man einige Fäden von präparirtem Asbest ein, nachdem man dieselben schwach befeuchtet und zu einem dünnen Schnürchen zusammengedreht hat, welches letztere beim nachherigen Trocknen sich wieder lockert und den Canal der Röhre dann vollkommen, aber lose ausfüllt. Die beiden Enden des Röhrchens biegt man hierauf rechtwinkelig um und rundet die Abschnitte in der Flamme.

Die Darstellung eines geeigneten Palladium-Asbests erfolgt in nachstehender Weise: 1 g. Palladium löst man in Königswasser und dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand löst man in möglichst wenig kaltem Wasser und setzt eine kaltgesättigte Auflösung von ameisensaurem Natrium, sowie so viel kohlensaures Natrium zu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. In die möglichst concentrirte Lösung bringt man 1 g. weichen, langfasrigen Asbests, welcher die gesammte Flüssigkeit in sich aufsaugen muss. Man lässt etwa eine Stunde

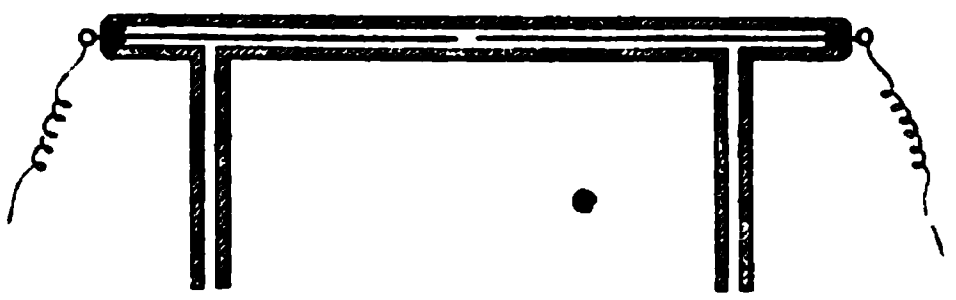
lang stehen und erwärmt dann gelinde, wobei sich auf die Asbestfaser schwarzes, feinzertheiltes Palladium niederschlägt. Um dieses zum Festhaften zu bringen, muss der Asbest im Wasserbade vollkommen getrocknet werden, worauf man ihn ohne Palladiumverlust mit heissem Wasser auswaschen und dadurch von den anhaftenden Salzen befreien kann. Auf diese Weise erhält man einen graufarbigen Asbest von 50 Proc. Palladiumgehalt und hoher chemischer Wirksamkeit. Derselbe vermag Wasserstoff und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu vereinigen, doch wendet man ihn sicherheitshalber immer in gelinde erhitztem Zustande an und kann dann mit seiner Hilfe auch Kohlenoxyd und schwere Kohlenwasserstoffe, nicht aber Sumpfgas, zur ruhigen Verbrennung bringen, wenn man dieselben vorher mit einem ausreichenden Luftquantum mischte.

Die Erhitzung des den Palladium-Asbest enthaltenden Capillarröhrchens bewerkstelligt man mit Hilfe einer kleinen Weingeist- oder Leuchtgasflamme. Bei Anwendung letzterer bedient man sich als Brenners einer in ein schlitzartiges Maul auslaufenden Glasröhre, die man an die Rückwand des Pipettenstativs befestigt und so gebogen hat, dass ihre Oeffnung 2 bis 3 ^{cm} unter den mittleren Theil der Capillare *f* zu liegen kommt. Ein einmaliger Durchgang des Gases genügt zur vollkommenen Verbrennung und es wird diese dadurch sichtbar, dass der Asbest an der Eintrittsstelle des Gasgemisches in lebhaftes Glühen geräth, während er der Hauptmenge nach dunkel bleibt. Das Glühen tritt nie zu Anfang, sondern immer erst nach einiger Zeit ein und wird um so stärker, je rascher der Durchgang des Gases stattfindet. Explosionen sind nie vorgekommen.

Da die Anwendung eines capillaren Verbrennungsrohrs insofern grosse Vortheile darbietet, als der vorhandene schädliche Raum ein ganz geringfügiger, sich auf kaum 0,1 ^{cbcm} beziffernder ist und die Fortpflanzung einer etwa eintretenden Explosion durch die abkühlende Wirkung der Rohrwandung fast unmöglich gemacht wird, so wurde versucht, innerhalb eines derartigen Röhrchens auch Gasverbrennungen unter Anwendung des electrischen Funkenstromes auszuführen. Die Capillare hatte in diesem Falle die in Fig. 114 wiedergegebene Gestaltung. In die beiden horizontalen Ausgangsenden waren Platindrähte eingekittet, deren Spitzen etwa 2 ^{mm} von einander abstanden und welche aussen zu Oesen umgebogen waren, in welche man die

Drähte eines kleinen Inductionsapparates einhängen konnte. Sobald dieser durch ein Tauchelement mit Chromsäurefüllung in Gang gesetzt wurde, entstand zwischen beiden Platindrähten ein lebhafter Funkenstrom und nun liess man das zu verbrennende Gas aus der Bürette in die Pipette und wieder zurücktreten.

Fig. 114.



Der Erfolg war indessen ein höchst mangelhafter. Ein Gemenge von Wasserstoff und Luft war auch nach vielmaligem Hin- und Herpassiren nicht vollkommen verbrannt, Sumpfgas verbrannte gar nicht und die auf solche Weise angestrebte Zerlegung des Stickoxydulgases wurde ebenfalls nicht erreicht, weshalb diese Erhitzungsmethode wieder aufgegeben werden musste.

Dagegen gelang die Gasverbrennung unter Anwendung eines electrisch glühenden Palladiumdrahtes innerhalb einer Capillarröhre vollständig und zwar wurde es, was besonders wichtig ist, mit Hilfe dieser einfachen Vorrichtung auch möglich, Sumpfgas zur vollkommenen Verbrennung zu bringen.

Fig. 115.

Das Rohr (Fig. 115) hatte ganz die eben beschriebene Gestalt, doch waren die Platindrähte mit feinen Oesen versehen, weiter auseinandergerückt und durch einen dünnen Palladiumdraht verbunden, welchen man durch ein oder zwei Flaschenelemente mit Chromsäurefüllung ins helle Glühen brachte, ganz wie dies beim Coquillion'schen Grisoumeter geschieht. Nothwendig ist, dass der Palladiumdraht weit dünner als die Platindrähte und dass er straff gespannt sei, damit er nirgends an der Glaswandung der Capillare anliege.

Neuerdings hat J. Coquillion [1]) gefunden, dass man bei seinem Grisoumeter die Palladiumspirale auch durch eine Platinspirale zu ersetzen vermöge, und vielleicht würde man auch in die vorstehend beschriebene Capillarröhre einen dünnen Platindraht einziehen können. Ob jedoch diese, übrigens belanglose, Abänderung empfehlenswerth ist, scheint fraglich, da Palladium die Gasverbrennung zweifellos ruhiger und gefahrloser vermittelt, als Platin. Uebrigens muss der die Verbrennung bewirkende Sauerstoff auf jeden Fall in verdünntem Zustande, also z. B. in Gestalt von Luft, angewendet werden, weil anderenfalls selbst Palladium Verpuffung herbeiführt. [2])

---

[1]) J. Coquillion, Compt. rend., 1878, t. 87, 795; Chem. Industrie, 1879, 58.

[2]) K. Heumann, Anleit. z. Experimentiren, 646.

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

Die Zahl der Reagentien, deren man zur Ausführung gasanalytischer Arbeiten bedarf, ist keine sehr grosse. Betreffs mancher der als solcher in Frage kommenden Stoffe kann auf den qualitativen Theil dieses Buches hingewiesen werden; von Wichtigkeit ist in vorliegendem Falle besonders die Bereitung der sogenannten Maass- oder Titerflüssigkeiten [1]), deren man zur Ausführung maassanalytischer Bestimmungen bedarf. In Anlehnung an die von R. Fresenius gebrauchte Eintheilung sind die hier ausschliesslich in Frage kommenden „Reagentien auf nassem Wege“ zu classificiren, wie folgt:

I. Einfache Lösungsmittel.
II. Säuren und Nichtmetalle.
III. Basen und Metalle.
IV. Salze.
V. Indicatoren.

I. Einfache Lösungsmittel.

Wasser.

Für die Anfertigung der Reagens- und Titerflüssigkeiten bedient man sich durchweg eines durch Destillation sorgfältig gereinigten Wassers (qual. An. 29).

Soweit man destillirtes Wasser als Sperrflüssigkeit für Gase

---

[1]) Sämmtliche hier aufgeführte Titerflüssigkeiten können aus der chemischen Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt käuflich bezogen werden.

verwendet, empfiehlt es sich, dasselbe vorher mit Luft gut durchzuschütteln. In den meisten Fällen kann man für diesen Zweck ein reines, klares und weiches Brunnenwasser benutzen, nur muss dasselbe „abgestanden", also vom grössten Theile der gelösten Kohlensäure befreit sein. Man bewahrt dieses Wasser in Zinkblechbehältern auf, die innen und aussen lackirt sind und welche man 1 bis $1^1/_2$ m über dem Arbeitstische an der Wand anbringt; jeder dieser Behälter ist mit einem lose aufsitzenden Deckel verschlossen und trägt am Boden ein Abflussrohr, an welches ein bis ziemlich auf den Tisch niederhängender, mit Glasmundstück versehener und durch einen Quetschhahn verschlossener Kautschukschlauch angesteckt wird. Diese Einrichtung hat sich als sehr zweckmässig erwiesen; in Folge derselben verfügt man an allen Punkten des Arbeitstisches über angemessen temperirtes Wasser, welches unter mässigem, aber ausreichendem Druck steht und durch die beweglichen Schläuche überall hin dirigirt werden kann. Man mache es sich zur Regel, die Wasserreservoirs allabendlich zu füllen, damit ihr Inhalt Zeit findet, die Temperatur des Arbeitsraumes anzunehmen.

II. Säuren und Nichtmetalle.

1) Schwefelsäure.

a) Rauchende Schwefelsäure.

Reine Schwefelsäure von 1,831 sp. G. sättigt man so weit mit Schwefelsäureanhydrid, dass die Mischung bei mittler Temperatur noch flüssig bleibt, bei Abkühlung jedoch ganz oder theilweise erstarrt. Man kann diese Mischung nach Befinden in einer Hempel'schen Absorptionspipette aufbewahren, deren Rohrmündungen dann durch übergreifende, aufgeschliffene Glaskappen dicht abgeschlossen werden. Die rauchende Schwefelsäure dient zur Absorption schwerer Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Aethylens; 1 Vol. absorbirt davon etwa 8 Vol.

b) Schwefelsäure von 1,831 sp. G. (66° B.)

S. qual. An. 30. Findet Verwendung als Trockenmittel, sowie bei der Absorption der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure.

c) Schwefelsäure von 1,702 sp. G. (60° B.)

S. qual. An. 30. Wird unter Umständen ebenfalls als Absorptionsmittel für salpetrige Säure angewendet.

d) Verdünnte Schwefelsäure.

S. qual. An. 30.

e) Normal-Schwefelsäure.

In 1 Liter Normal-Schwefelsäure sollen genau 49 g. $H_2 SO_4$ enthalten sein. Da indessen diese Verbindung nur schwierig in reinem Zustande dargestellt werden kann, so schlägt man den empirischen Weg ein, indem man für je 1 Liter Normalsäure 30 cbcm Schwefelsäure von 1,831 sp. G. mit Wasser verdünnt und nach erfolgter Abkühlung auf 1 Liter auffüllt. Die so erhaltene Flüssigkeit hat nur annähernd richtige Stärke; man ermittelt ihren Wirkungswerth durch Titriren mit Normalkali (s. d.) und bewirkt hierauf die Richtigstellung durch Zufügung eines weiteren, leicht zu berechnenden Wasser- oder Säurequantums.

Angenommen, man hätte 10 cbcm der angefertigten Normalsäure mit der Pipette abgehoben, nach Zusatz eines geeigneten Indicators titrirt und dabei 10,3 cbcm Normalkali verbraucht. Aus diesem Ergebniss wäre zu schliessen, dass man auf je 10 cbcm der Säure noch 0,3 cbcm Wasser zuzufügen hätte, um jene richtig zu stellen. In Vorrath waren 990 cbcm Säure geblieben; diese würden somit

$$x = \frac{990 \cdot 0{,}3}{10} = 29{,}7 \text{ cbcm Wasser}$$

erfordern. Diese Wassermenge lässt man aus einer Messpipette zufliessen, mischt die Flüssigkeit durch Umschütteln, hebt auf's Neue 10 cbcm davon ab und titrirt diese. Der Verbrauch an Normalkali soll jetzt genau 10 cbcm betragen. Da die Arbeit die nämliche ist, man mag ein kleines, oder ein grosses Volumen Maassflüssigkeit darstellen, so beschränkt man sich zumeist nicht auf die Anfertigung von nur 1 Liter, sondern nimmt die Bereitung gleich in grösserem Maassstabe vor.

In der vorbeschriebenen Weise erfolgt auch die Darstellung anderer verdünnter Säuren von bestimmtem Wirkungswerthe, wie z. B. diejenige der Normalsalpetersäure und Normalsalzsäure. Neben den $^1/_1$ Normalsäuren bedarf man noch der $^1/_{10}$ und der $^1/_{100}$ Normalsäure, welche man erhält, indem man

100, beziehentlich 10 cbcm der ursprünglichen Normalsäure in einen Literkolben pipettirt, bis zur Marke mit Wasser verdünnt und durch Umschütteln gehörig mischt.

2) Oxalsäure.

Normal-Oxalsäure.

Die Oxalsäure dient, da sie krystallisirbar ist und sich mit vollster Sicherheit rein darstellen und abwägen lässt, als Grundlage für die Darstellung alkalischer Normalflüssigkeiten, wie man solcher wieder für die Richtigstellung anderer saurer Titerflüssigkeiten bedarf. Es ist deshalb unerlässlich, sich für vorliegenden Zweck eines absolut reinen Präparates zu bedienen. Um dieses zu erlangen, löst man reinste Oxalsäure des Handels in einer unzureichenden Menge lauwarmen Wassers auf, lässt krystallisiren und wiederholt nach Befinden die gleiche Procedur mit dem erhaltenen Krystallanschuss. Die Mutterlaugen liefern nach dem Concentriren durch Abdampfen ein weiteres Quantum sehr reiner Oxalsäure, welches man ebenfalls einer zweiten Krystallisation unterwirft. Nach dem Abtropfen der Krystalle breitet man dieselben auf einer mehrfachen Unterlage von Filtrirpapier aus und lässt sie an einem schattigen, nicht geheizten Orte trocknen. Anwendung von Wärme ist zu vermeiden, da dann leicht Verwitterung eintritt. Die klaren, glänzenden Krystalle der Oxalsäure bewahrt man in einem wohlverschlossenen Gefässe auf.

Um nun die Normallösung darzustellen, wägt man auf einer empfindlichen Wage 63,0 g. krystallisirte Oxalsäure ab, bringt sie in einen Literkolben, füllt diesen bis zu etwa zwei Dritteln mit destillirtem Wasser und verdünnt nach vollkommen erfolgter Lösung auf 1000 cbcm, worauf man durch Umschütteln gehörig mischt. Durch weitere Verdünnung stellt man sich ferner $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ Normal-Oxalsäure dar und bewahrt diese Flüssigkeiten in wohlverschlossenen, vor dem Lichte geschützten Flaschen auf.

3) Salpetrige Säure.

Um bei Bestimmungen der salpetrigen Säure den Titer des übermangansauren Kaliums an dieser Verbindung selbst prüfen zu können, empfiehlt G. Lunge, eine gewogene Quantität reines salpetrigsaures Silber in concentrirter Schwefelsäure aufzulösen.

Das salpetrigsaure Silber stellt man in folgender Weise dar: Eine concentrirte Auflösung von käuflichem salpetrigsaurem Kalium neutralisirt man genau mit Salpetersäure und fügt eine ebenfalls concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silber zu. Es entsteht hierbei eine Abscheidung von schwerlöslichem salpetrigsaurem Silber, die man mit geringen Mengen kalten Wassers deckt und sodann zweimal aus warmem, aber nicht heissem Wasser umkrystallisirt. Man lässt die kleinen Krystalle ohne Anwendung von Papier auf einem Glastrichter gut abtropfen und trocknet sie hierauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure.

5,0 g. salpetrigsaures Silber bringt man hierauf in ein kleines Becherglas, stürzt ein grosses darüber, kehrt das Ganze, unter Andrücken des kleinen Glases an den Boden des grossen, um, giesst in letzteres concentrirte Schwefelsäure und lässt diese durch vorsichtiges Lüften ganz allmählig zum Silbersalze fliessen. Nach erfolgter Auflösung des letzteren, welche unter vollkommener Bindung der entwickelten salpetrigen Säure erfolgt, bringt man die Flüssigkeit durch weiteren Schwefelsäurezusatz auf 500 ^{cbcm} und mischt sie gehörig durch Umrühren.

Die auf solche Weise erhaltene Auflösung von salpetrigsaurem Silber in concentrirter Schwefelsäure („Silbernitrose“) stellt keine eigentliche Normallösung der salpetrigen Säure dar; es enthält 1 ^{cbcm} derselben 0,002467 g. $N_2 O_3$ und würde demgemäss 1,29 ^{cbcm} $^1/_{10}$ Normal-Chamäleon erfordern.

4) Pyrogallussäure.

Die Pyrogallussäure wird nur im gelösten Zustande verwendet und zwar bereitet man die Auflösung immer kurz vor dem Gebrauch und versetzt sie mit einer hinreichenden Menge concentrirter Kali- oder Natronlauge, worauf der Zutritt der Luft sofort abzusperren ist, weil sonst energische Sauerstoffabsorption erfolgt, wie diese Lösung überhaupt nur zur volumetrischen Bestimmung des Sauerstoffs Anwendung findet.

Den Orsat'schen Apparaten wird meist eine Flüssigkeit beigegeben, die man dadurch darstellt, dass man 25 g. Pyrogallussäure in wenig heissem Wasser löst und der Lösung 150 ^{cbcm} concentrirte Natronlauge (1 Aetznatron: 3 Wasser) zufügt. Diese Lösung vermag etwa ihr fünfzehnfaches Volumen Sauerstoff zu absorbiren.

W. Hempel schreibt für die Füllung einer Absorptions-

pipette 25 cbcm Pyrogallussäurelösung von 20 Proc. und 75 cbcm Aetzkalilösung von 33,3 Proc. Gehalt vor. Die Absorptionsfähigkeit einer solchen Füllung soll 200 cbcm, also das doppelte Volumen Sauerstoff betragen. Diese Angabe erscheint etwas niedrig; wahrscheinlich erfolgt die Sauerstoffabsorption, der geringeren Stärke der Lösung halber, langsamer als in jenem Falle.

5) Iodlösung.

$^1/_{10}$ Normal-Iodlösung.

12,7 g. völlig reines und trockenes Iod bringt man auf einem Uhrglase oder in einem Porzellantiegel zur genauen Abwägung, wirft die Krystallblätter ohne Verzug in einen Literkolben, zurückbleibende Restchen mit der Spritzflasche nachspülend, fügt etwa 18 g. reines Iodkalium und 200 cbcm Wasser zu, setzt den Glaspfropfen auf und lässt unter häufigem Umschwenken, aber ohne alle Erwärmung, stehen, bis sämmtliches Iod gelöst ist. Hierauf schüttelt man die Flüssigkeit tüchtig durch, um den vorhandenen Ioddampf zu beseitigen, und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Die erhaltene $^1/_{10}$ Normal-Iodlösung vertheilt man auf kleinere Flaschen und bewahrt diese an einem kühlen, dunklen Orte auf. Sie hält den Titer lange unverändert, doch kann man sich nicht unbedingt auf ihre Beständigkeit verlassen und muss deshalb den Iodgehalt durch Titriren mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natrium zeitweilig controliren. Die Iodlösung darf nicht mit organischen Substanzen in Berührung gebracht werden; deshalb verschliesst man nicht allein die Aufbewahrungsflaschen mit Glasstöpsel, sondern man wendet auch Büretten mit Glasverschluss (sog. Chamäleonbüretten) beim Gebrauche derselben an.

Verdünnt man 100 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Iodlösung auf 1 Liter, so erhält man die $^1/_{100}$ Normal-Iodlösung, welche aus Quetschhahnbüretten verbraucht werden darf, da organische Substanzen minder verändernd auf sie einwirken. Beide der genannten Iodlösungen finden vielfache Anwendung, insbesondere zur maassanalytischen Bestimmung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs.

6) Phosphor.

In ein grosses Becherglas setzt man einen Glascylinder von etwa 15 cm Höhe ein, füllt das Ganze mit kaltem Wasser, den

Cylinder aber mit Phosphorstangen, erhitzt auf etwa 50°, wobei der Phosphor im Cylinder zusammenfliesst, und lässt einige Zeit stehen, damit der Phosphor sich kläre. Dann stellt man dicht neben dem ersten ein zweites, mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas auf, taucht eine etwa $2^1/_2$ mm weite, sich nach unten etwas erweiternde Glasröhre in den Phosphor ein, wobei man ihre obere Oeffnung mit dem Finger schliesst und letzteren erst dann lüftet, wenn das Ende der Röhre sich in der unteren, abgeklärten Schicht des Phosphors befindet. Es steigt dann eine klare Phosphorsäule im Rohre empor, die man durch abermaliges Aufsetzen des Fingers am Ausfliessen hindert, worauf man das Rohr behend herausheben und im nebenstehenden kalten Wasser abkühlen kann. Auf diese Weise erhält man dünne durchsichtige Phosphorstangen, welche häufig ganz von selbst aus der Glasröhre herausfallen. Sollten sie festsitzen, so bringt man diese noch einmal auf wenige Augenblicke in das warme Wasser, damit der Phosphor oberflächliche Schmelzung erleide, und schreckt darauf auf's Neue ab. Die erhaltenen dünnen Phosphorstangen werden nach dem Zerschneiden in mit Wasser gefüllte Absorptionsgefässe gebracht, welche man an einem vor Licht geschützten Orte aufbewahren muss. An Stelle des zu Stangen geformten, kann man sich auch des granulirten Phosphors bedienen, welchen man erhält, indem man Phosphor in einer verschlossenen Flasche unter Wasser eben einschmilzt und beide Flüssigkeiten so lange innig durchschüttelt, bis die entstandenen Phosphortröpfchen erstarrt sind.

Der auf die eine oder die andere Weise zur Vertheilung gebrachte Phosphor dient zur Absorption des Sauerstoffs.

7) Sauerstoff.

Als Entwicklungsgefäss für Sauerstoff verwendet man sehr zweckmässig ein Stück schmiedeeisernes Gasleitungsrohr, welches an dem einen Ende dicht zugeschweisst, am anderen mit Pfropf und Glasrohr versehen ist. Man füllt dasselbe mit einem Gemenge von gleichen Theilen chlorsaurem Kalium und geglühtem Braunstein, bewirkt durch horizontales Aufklopfen die Entstehung eines Canals, legt das Rohr in einen Gasverbrennungsofen und beginnt es ganz gelinde zu erhitzen, dabei die am Ende desselben befindlichen Brenner zuerst entzündend und dann sehr allmählig nach dem Abführungsrohr vorschreitend. Sobald die Sauerstoff-

entwicklung beginnt, muss man das Feuer mässigen oder auch gänzlich auslöschen, weil sie sonst äusserste Heftigkeit annimmt. Man legt eine mit concentrirter Kalilauge beschickte Waschflasche vor, um geringe Mengen beigemengten Chlors zurückzuhalten, und fängt, wenn alle Luft verdrängt ist, das Gas in einem geeigneten Behälter auf. Es findet Anwendung bei der Ausführung von Gasverbrennungen.

III. Basen und Metalle.

1) Kaliumhydroxyd.

a) Festes Aetzkali (qual. An. 32).

b) Kalilauge (ebendas.)

Für den Orsat'schen Apparat verwendet man eine Auflösung von 1 Theil Aetzkali oder Aetznatron in 3 Theilen Wasser. Die Hempel'schen Absorptionspipetten werden mit einer $33^1/_3$procentigen Kalilauge gefüllt, die etwa ihr 40faches Volumen Kohlensäure zu absorbiren vermag. Uebrigens kommt man recht gut mit einer halb so starken Kalilauge aus, welche die Glasgefässe weniger angreift.

c) Normal-Kalilauge.

Die bei Neutralisationsanalysen vielverwendete Normalkalilauge enthält im Liter 56,1 g. reines Kaliumhydroxyd. Da die Reindarstellung dieser Verbindung jedoch eine schwierige ist, so bereitet man zunächst eine Kalilauge von annähernd richtiger, etwas zu hoher Concentration, ermittelt deren Wirkungswerth durch Titriren mit Normal-Oxalsäure und fügt dann so viel Wasser hinzu, dass der richtige Verdünnungsgrad erreicht wird.

Die Normalkalilauge soll völlig frei von Kohlensäure sein und aus diesem Grunde ist man gezwungen, auch bei Anwendung eines guten käuflichen Aetzkalis eine nochmalige Causticirung vorzunehmen. Etwa 80 g. Aetzkali löst man in 1 Liter Wasser, erhitzt die Flüssigkeit am besten in einem glasurfreien eisernen Gefässe zum Sieden und fügt allmählig Kalkmilch hinzu, welche man durch Löschen von vielleicht 30 g. frischgebranntem Kalk erhalten hatte. Nach kurzem Sieden filtrirt man eine Probe der Flüssigkeit in überschüssige verdünnte Salzsäure, wobei keine Kohlensäurebläschen mehr entstehen dürfen, lässt hierauf abklären, zieht die Flüssigkeit mittelst eines Glashebers auf eine

Glasflasche über, fügt wohl auch die geringen Mengen entstehenden Waschwassers hinzu, mischt gehörig und ermittelt durch Titriren der Flüssigkeit mit Normal-Oxalsäure den Wirkungswerth derselben, der immer etwas zu hoch gefunden werden wird. Angenommen, man hätte auf 10 ^{cbcm} der erhaltenen Kalilauge 11,1 ^{cbcm} Normal-Oxalsäure verbraucht, so würde man auf jeden Cubikcentimeter derselben noch 0,11 ^{cbcm} Wasser, auf 1 Liter derselben somit noch 110 ^{cbcm} Wasser zuzufügen haben. Wenn die Verdünnung diesem Verhältniss entsprechend vorgenommen worden ist, muss man sich durch eine nochmalige Prüfung überzeugen, ob 1 ^{cbcm} Normalkali genau 1 ^{cbcm} Normaloxalsäure neutralisirt. Die Aufbewahrung der Flüssigkeit erfolgt in einer Glasflasche mit Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung man ein Natronkalk-Rohr eingesetzt hat. $^1/_{10}$, beziehentlich $^1/_{100}$ Normal-Kalilauge erhält man durch Verdünnen von 100, bez. 10 ^{cbcm} Normal-Kalilauge auf 1 Liter Flüssigkeit.

In gleicher Weise kann man Normal-Natronlauge darstellen, die jedoch um deshalb weniger empfehlenswerth ist, weil sie die gläsernen Messgefässe leicht angreift.

2) Bariumhydroxyd.

S. qual. An. 34. Bariumhydroxyd wird entweder für sich, in Gestalt von Lösung, also als Barytwasser, oder gemeinsam mit Kaliumhydroxyd verwendet. Letzteres findet z. B. statt bei der Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure nach Fr. Mohr. Die erforderliche Absorptionsflüssigkeit bereitet man derart, dass man in dünne Kalilauge krystallisirtes Bariumhydroxyd einträgt, dasselbe durch Erwärmen löst und nun sogleich filtrirt. Da das Aetzkali immer etwas kohlensaures Kalium enthält, so entsteht ein Niederschlag von Bariumcarbonat und gleichzeitig bleibt die gesammte Flüssigkeit mit letztgenannter Verbindung gesättigt, so dass schon die geringsten Kohlensäuremengen eine erneute Ausscheidung zur Folge haben müssen.

3) Wasserstoff.

Zur Entwicklung und Aufbewahrung von reinem Wasserstoffgas eignet sich vortrefflich eine von W. Hempel getroffene Einrichtung. [1]) Dieselbe besteht aus einer Absorptionspipette (S. 225,

[1]) Bezugsquelle: Oscar Leuner, Mechaniker des Königl. Polytechnikums Dresden. Preis: Pipette 4 Mark 50 Pf., Zinkkolben 1 Mark.

Fig. 99), deren eine Kugel *b* sich nach unten cylindrisch verlängert und in eine Tubulatur ausmündet, oberhalb deren das Rohr *d* seitlich abgezweigt ist. Diese Tubulatur wird mit einem Kautschukpfropfen verschlossen, der einfach durchbohrt ist und einen Glasstab trägt, auf welchen man einen Cylinder von reinstem Zink steckt. Man füllt hierauf die Pipette mit verdünnter Schwefelsäure und schliesst sie, wenn die Luft durch das sich entwickelnde Wasserstoffgas verdrängt ist, bei *i* ab. Die Säure wird dann vom Gase durch das Rohr *d* in die Kugel *a* zurückgedrängt und man hat jederzeit einen Vorrath reinen Wasserstoffs zur Verfügung.

In völlig gleicher Weise kann man aus Kreide und Salzsäure Kohlensäure, aus Schwefelantimon und Salzsäure Schwefelwasserstoff, aus Kupfer und Salpetersäure Stickoxydgas entwickeln und in Vorrath halten.

IV. Salze.

1) Chlornatrium.

$^1/_{10}$ Normal-Kochsalzlösung.

Die normale Kochsalzlösung dient als Maassstab für den Wirkungswerth titrirter Silberlösungen. Zu ihrer Bereitung ist reinstes Chlornatrium erforderlich. Man verwendet entweder Steinsalz in klaren, durchsichtigen Stücken (Sal gemmae) oder man reinigt gewöhnliches Kochsalz in der Weise, dass man es in Wasser auflöst, die Lösung erst mit überschüssigem Barytwasser und dann, ohne vorher zu filtriren, mit einem sehr geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natrium, dem man etwas Natriumhydrocarbonat zugefügt hatte, versetzt, kocht, filtrirt und die Flüssigkeit nach dem Abdampfen der Krystallisation überlässt. Der erhaltene Krystallanschuss wird noch einmal umkrystallisirt, das Salz sodann zerrieben, durch Erhitzen auf 300° vollkommen entwässert und noch heiss in ein warmes, dichtschliessendes Gläschen gebracht, worin man es nach dem Abkühlen wägt.

$^1/_{10}$ Normal-Kochsalzlösung erhält man, wenn man 5,85 g. des sorgfältig gereinigten und entwässerten Chlornatriums in Wasser löst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt.

2) Iodkalium.

Der Iodkaliumlösung, wie sie vorzugsweise zur Absorption des Chlorgases Verwendung findet, giebt man, schon um unnützer Verschwendung vorzubeugen, zweckmässig einen bestimmten Gehalt. Man löst 33,2 g. reines Iodkalium in Wasser und verdünnt auf 1 Liter. Nur die Hälfte dieses Iodkaliums ist zur Umsetzung mit dem zutretenden Chlor bestimmt, die andere Hälfte soll das ausgeschiedene Iod in Lösung halten. Demgemäss vermag 1 ^{cbcm} dieser Iodkaliumlösung, welche eigentlich $^2/_{10}$ normal ist, 0,00355 g. = 1,1129 ^{cbcm} Chlor aufzunehmen.

3) Kohlensaures Natrium.

Ist im Handel genügend rein zu haben. Seine Lösung, mit Salpetersäure angesäuert, darf weder mit Chlorbarium (Schwefelsäure) noch mit Silbernitrat (Chlor) eine Trübung geben.

4) Saures kohlensaures Natrium.

Wie bei 3. (Kohlensaures Natrium.)

5) Bromirtes unterchlorigsaures Natrium.

1 Theil krystallisirtes kohlensaures Natrium löst man in 15 Theilen Wasser, kühlt die Flüssigkeit durch Eis ab, sättigt die stets kalt zu haltende Lösung völlig mit Chlor und fügt starke Natronlauge (von 25 Proc.) hinzu, bis die Mischung beim Reiben zwischen den Fingern die Haut sogleich schlüpfrig macht. Die Flüssigkeit dient, nachdem man sie mit Brom versetzt hat, zur Ueberführung des Ammoniaks in Stickstoff und zwar wird sie für jede Reihe von Versuchen frisch bromirt, indem man einem Theil derselben 2 bis 3 g. Brom pro Liter zusetzt, wobei citronengelbe Farbe eintritt, und sodann umschüttelt. 50 ^{cbcm} der Flüssigkeit zersetzen 0,2 g. Chlorammonium. (W. Knop.)

Bequemer lässt sich nach E. Dietrich das unterchlorigsaure Natrium durch Zersetzung von gutem Chlorkalk mit kohlensaurem Natrium herstellen. Die Lösung wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und dann bromirt.

6) Uebermangansaures Kalium.

Normal-Chamäleon.

31,62 g. reinstes übermangansaures Kalium des Handels werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. Man

bewahrt dieselbe in gutschliessenden Flaschen mit Glasstöpsel auf und vermeidet es, sie mit organischen Substanzen in Berührung zu bringen. Bei ihrer Verwendung bedient man sich einer Bürette mit Glasverschluss (Chamäleon-Bürette). Durch Verdünnung von 100 cbcm, beziehentlich 10 cbcm dieser Lösung auf 1 Liter stellt man $^1/_{10}$ bez. $^1/_{100}$ Normal-Chamäleon dar. Diese Lösungen dienen namentlich zur Bestimmung von Stickoxyd, salpetriger Säure und Untersalpetersäure und zwar entspricht 1 cbcm $^1/_1$ Normal-Chamäleon

0,010 g. = 7,437 cbcm NO
0,019 „ = 5,580 „ N_2O_3
0,046 „ = 22,313 „ NO_2

Da das übermangansaure Kalium des Handels, auch das als rein bezeichnete, zuweilen geringe Verunreinigungen enthält, so kann man sich auf das Zutreffen des berechneten Titers nicht unbedingt verlassen. Man controlirt denselben deshalb mit Normaloxalsäure, indem man 10 cbcm derselben in ein Becherglas pipettirt, nach dem Verdünnen auf etwa 40° erwärmt, eine ziemliche Menge Schwefelsäure zufügt und nun das Normal-Chamäleon tropfenweise zufügt, bis die rothe Farbe stehen bleibt. Der Verbrauch muss, wenn der Titer richtig war, genau 10 cbcm betragen. Statt dessen kann man wohl auch eine normale Eisenoxydullösung, oder die Lunge'sche „Silbernitrose“ zur Titerbestimmung benutzen. Bei längerer Aufbewahrung verringert sich der Wirkungswerth des Chamäleons etwas, worauf ebenfalls Rücksicht zu nehmen ist.

7) Unterschwefligsaures Natrium.

$^1/_{10}$ Normal-Unterschwefligsaures Natrium.

Chemisch reines unterschwefligsaures Natrium, wie es im Handel zu haben ist, wird noch einmal umkrystallisirt und durch Ausbreiten auf einer mehrmals zu erneuernden Unterlage von Filtrirpapier vollkommen von anhaftender Feuchtigkeit befreit. 24,8 g. des Salzes löst man in Wasser, fügt etwa 2 g. kohlensaures Ammonium zu und verdünnt die Flüssigkeit auf 1 Liter. Durch Titriren mit $^1/_{10}$ Jodlösung überzeugt man sich, dass beide Lösungen gleichwerthig sind. Das unterschwefligsaure Natrium dient zur Bestimmung des Jods, beziehentlich des freien Chlors; 1 cbcm = 0,0127 g. J. = 0,00355 g. = 1,1129 cbcm Cl.

8) Arsenigsaures Natrium.

$^1/_{10}$ Normal-Arsenigsaures Natrium.

In eine Kochflasche bringt man 4,95 g. reine arsenige Säure, welche vorher zum feinsten Pulver zerrieben worden war, fügt etwa 10 g. Natriumhydrocarbonat und 200 cbcm Wasser zu und lässt unter häufigem Umschütteln stehen, bis Alles gelöst ist. Man giebt dann noch 20 bis 30 g. Natriumhydrocarbonat und und eine weitere Quantität Wasser zu, worauf man die erhaltene klare Flüssigkeit auf 1 Liter verdünnt. Dieselbe dient zur Bestimmung des Chlors; 1 cbcm derselben entspricht 0,00355 g. = 1,1129 cbcm Cl.

9) Chlorbarium.

S. qual. An. 36.

10) Chlorcalcium.

S. qual. An. 36.

11) Magnesiumsolution.

S. qual. An. 37.

12) Schwefelsaures Eisenoxydul.

a) Eisenvitriollösung.

S. qual. An. 37. (Ferrosulfat.)

b) Normal-Eisenoxydullösung.

Normal-Eisenoxydullösung, wie solche z. B. bei der Bestimmung der salpetrigen Säure zum Rückmessen eines verbliebenen Chamälcon-Ueberschusses gebraucht wird, erhält man durch Auflösen von 56,0 g. weichem, kohlearmem Eisendraht in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und Verdünnen der Flüssigkeit auf 1 Liter. Die so erhaltene Lösung ist, auch wenn sie einen beträchtlichen Säureüberschuss enthält, sehr zur Oxydation geneigt und muss deshalb unter vollkommenem Luftabschluss aufbewahrt werden. Das Aufgiessen einer Oel- oder Petroleumschicht bietet nur ungenügenden Schutz dar; man verfährt deshalb nach Fresenius am besten derart, dass man das Aufbewahrungsgefäss mit einem kleinen, constant wirkenden Kohlensäure-Entwicklungsapparat in Verbindung setzt. Beim Ausfliessen von Titerflüssigkeit tritt dann ein gleiches Volumen Kohlensäuregas in die Aufbewahrungsflasche über. Immerhin sind auch bei

diesem Arrangement Veränderungen des Titers möglich, so dass man häufige Controle üben muss. Aus diesem Grunde zieht G. Lunge es vor, sich einer Eisenoxydullösung von beliebigem Gehalte zu bedienen und ihren Wirkungswerth kurz vor dem Gebrauche durch Titriren mit Normal-Chamäleon zu ermitteln. Eine geeignete Lösung erhält man z. B. unter Anwendung von 100 g. krystallisirtem Eisenvitriol auf 50 g. concentrirte reine Schwefelsäure und 1 Liter Wasser; der beträchtliche Säureüberschuss verlangsamt die Oxydation der Flüssigkeit in so hohem Grade, dass die Titerprüfung höchstens von Tag zu Tag vorgenommen zu werden braucht.

13) Kupferchlorür.

S. qual. An. 38.

14) Salpetersaures Silber.

a) Gewöhnliche Silberlösung s. qual. An. 39.

b) $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

10,8 g. chemisch reines Silber, am besten in Gestalt von Blech, Draht oder Granalien, löst man in reiner, chlorfreier Salpetersäure, verdampft im Sandbade bis zur Verjagung des Säureüberschusses, löst den Rückstand in destillirtem Wasser und verdünnt die Flüssigkeit auf 1 Liter.

Findet namentlich Verwendung bei der Bestimmung des Chlors, Chlorwasserstoffs, Cyans, Cyanwasserstoffs etc.

15) Sulfocyansaures Ammonium.

Das sulfocyansaure Ammonium (Rhodanammonium) dient zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers nach J. Volhard's Verfahren und wird zu dem Ende als Lösung von bestimmtem Gehalte vorräthig gehalten. An seiner Stelle lässt sich ebensowohl sulfocyansaures Kalium (Rhodankalium) verwenden. Da jedoch das eine, wie das andere der gedachten Salze so hygroscopisch ist, dass das Abwägen einer genau bestimmten Menge grosse Schwierigkeiten haben würde, so hält man in diesem Falle das titrimetrische System nicht ein, sondern giebt der Lösung einen beliebigen, sich annähernd gleichbleibenden Gehalt und ermittelt ihren Wirkungswerth durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung. Zur Herstellung von 1 Liter Lösung verwendet man 7 bis 8 g. käufliches Rhodanammonium.

16) Platinchlorid.

Man erwärmt zu feinen Spähnen zerschnittenes reines Platin mit concentrirter Salzsäure unter zeitweiligem Zusatz von wenig Salpetersäure so lange, bis es gelöst ist, verdampft die Lösung im Wasserbade, wiederholt das Abdampfen erst mit reiner Chlorwasserstoffsäure, dann noch ein bis zweimal mit Wasser und löst endlich das erhaltene Platinchlorid in einer Wassermenge, welche das Zehnfache vom Gewichte des angewendeten Platins beträgt. Dient zur Bestimmung des Ammoniaks.

V. Indicatoren.

1) Farbstoff-Indicatoren für die Sättigungsanalyse.

Neben den altbekannten Pigmenten, welche, wie Lackmus-, Curcuma-, Cochenille-, Fernambuk-, Blauholz-Tinctur u. a. m., mit mehr oder minder gutem Erfolge Anwendung in der Neutralisationsanalyse gefunden haben, sind in neuerer Zeit mehrere andere, zum Theil recht zweckmässige Indicatoren empfohlen worden, welche an dieser Stelle Erwähnung finden mögen.

Huber[1]) hat als Reagens auf freie Mineralsäuren eine Mischung der wässrigen Lösungen von molybdänsaurem Ammonium und Ferrocyankalium vorgeschlagen. In der klaren gelblichen Flüssigkeit bewirken Mineralsäuren, mit Ausnahme von Borsäure und arseniger Säure, eine röthlich-gelbe, bei stärkerem Zusatz eine dunkelbraune Trübung, welche durch freies Alkali wieder zum Verschwinden gebracht wird. Versuche ergaben, dass diese Reaction viel zu wenig empfindlich ist, als dass sie empfohlen werden könnte.

H. Weiske[2]) bedient sich zur Feststellung des Neutralisationspunktes der Violettfärbung, welche Salicylsäure mit Eisenchlorid giebt. Man versetzt eine Salicylsäurelösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid und lässt hierauf zu der intensiv blauviolett gefärbten Flüssigkeit aus einer Bürette so lange verdünnte Natronlauge tröpfeln, bis dieselbe rothgelbe Farbe angenommen hat. Setzt man von dem in solcher Weise bereiteten

---

[1]) Huber, Pharm. Centralhalle, 1877, 346; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1877, 242; Chemiker-Ztg, 1877, 354.

[2]) H. Weiske, Journ. f. pract. Chem., N. F. 12, 157; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1876, 324.

Indicator einige Cubikcentimeter zu einer zu titrirenden sauren Flüssigkeit, so tritt zunächst keine Färbung ein. In dem Maasse jedoch, als man sich beim nachherigen Titriren mit Normalkali dem Neutralisationspunkte nähert, entwickelt sich die Violettfärbung und erreicht mit dem Eintritt der vollkommenen Neutralisation ihre höchste Intensität, um beim geringsten Ueberschuss an Alkali wieder zu verschwinden.

Auf die grosse Schärfe dieser Reaction hat auch R. Böttger[1]) aufmerksam gemacht; derselbe empfiehlt sie namentlich zur Nachweisung des Eisenoxyds und hierzu dürfte sie sich vielleicht mehr eignen, als zur Erkennung des Neutralisationspunktes bei maassanalytischen Arbeiten, für welche einfachere Indicatoren zur Verfügung stehen.

Das Hämatoxylin, wie es — allerdings zu ziemlich hohem Preise — käuflich zu haben ist, eignet sich ganz besonders als Indicator bei der Bestimmung des Ammoniaks und ist für diesen Zweck wiederholt empfohlen worden.[2]) Man verwendet es in wässriger Lösung, die man unter Erwärmen und in nur geringer Menge bereitet, weil sie sich nicht lange unverändert aufbewahren lässt. Die geringste Menge freien Ammoniaks bewirkt in dieser Flüssigkeit eine intensiv rothe Färbung, als deren Ursache die Bildung von Hämateïn-Ammoniak anzusehen ist.

Rosolsäure (Corallin, Aurin) dient in der Neuzeit vielfach als Indicator bei alkalimetrischen Bestimmungen. Man hält dieselbe in dünner alkoholischer Lösung vorräthig und kann sie in dieser Gestalt wässrigen Flüssigkeiten beimischen. Die verdünnte Lösung ist gelb und nimmt durch die geringste Menge freien Alkalis eine prächtige purpurrothe Farbe an.

Fluoresceïn ist zuerst von Fr. Krüger[3]) als Indicator empfohlen worden und erfüllt seinen Zweck in zufriedenstellender Weise, insbesondere dann, wenn es möglich ist, bei auffallendem Lichte zu arbeiten. Die bekannte prachtvolle Fluorescenz dieses Körpers verschwindet nämlich bei Gegenwart der kleinsten Menge freier Säure sofort und kehrt ebenso schnell und deutlich wieder,

---

[1]) R. Böttger, Jahresber. d. phys. Ver. z. Frankfurt a. M., 1874/75, 26; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1877, 238.

[2]) O. L. Erdmann, Journ. f. pract. Chemie, 26, 183; Rob. Wildenstein, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1863, 9.

[3]) Fr. Krüger, Ber. d. deutschen chem. Ges., 1876, 1572; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1878, 81.

sobald Alkali vorwaltet. Kohlensäure, und ebenso auch Essigsäure, sind ohne Wirkung. Besonders deutlich beobachtet man den Umschlag in mässig stark gefärbten Lösungen, während die Gegenwart von Niederschlägen in der Flüssigkeit, z. B. diejenige von schwefelsaurem Barium, die Fluorescenz verdeckt. Die Anwendung des Fluoresceïns ist sehr bequem und man kann diesen Indicator beliebig lange in wässriger Lösung vorräthig halten.

Phenolphtaleïn, von E. Luck [1]) in Vorschlag gebracht, verdient insofern vor allen andern Indicatoren den Vorzug, als seine Lösung im neutralen oder saurem Zustande vollkommene Farblosigkeit besitzt, sich aber beim Zusatz der geringsten Menge Alkali intensiv und prächtig roth färbt, bei Ansäuerung dagegen wieder farblos wird. Dieser Uebergang ist ein ganz plötzlicher und noch deutlich merkbar, wenn in 100000 Theilen Flüssigkeit 1 Theil Phenolphtaleïn enthalten ist. Gegenwart von Kohlensäure beeinträchtigt die Schärfe der Reaction. Für den Gebrauch bereitet man sich eine Lösung von 1 Theil Phenolphtaleïn in 30 Theilen Alkohol und verwendet von dieser 1 bis 2 Tropfen auf 100 ^{cbcm} zu titrirender Flüssigkeit. Das anfänglich eintretende Opalisiren verschwindet beim Umrühren wieder.

Tropäolin, und zwar die im Handel mit 00 bezeichnete Sorte, giebt mit Wasser eine gelbe Lösung, welche bei allmähligem Säurezusatz erst in Gelbroth, dann in entschiedenes Roth umschlägt. Aus diesem Grunde empfiehlt W. v. Miller [2]) den erwähnten Farbstoff als Indicator für Neutralisationsanalysen. Derselbe hat überdies den grossen Vortheil, dass er durch saure kohlensaure Salze und durch freie Kohlensäure nicht verändert wird, so dass man sich das sonst so häufig nöthig werdende Austreiben der letzteren durch Erhitzen der Flüssigkeit ersparen kann. Man verwendet eine wässerige Tropäolin-Lösung von 0,1 Proc. Gehalt und setzt von dieser auf je 100 ^{cbcm} zu titrirender Flüssigkeit etwa 4 ^{cbcm} zu. Auch G. Lunge [3]) hat mit Tropäolin, sowie nicht minder mit dem Poirier'schen Orange und dem Anilingelb (Amidoazobenzol) gute Resultate erhalten; Verfasser dieses fand, dass Tropäolin 00, aus verschiedenen Fabriken bezogen, verschiedenes Verhalten zeigte und sich nicht

---

[1]) E. Luck, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1877, 332.

[2]) W. v. Miller, Ber. der deutsch. chem. Ges., 1878, 460; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1878, 473; Dingl. pol. J., 228, 285.

[3]) G. Lunge, Handb. d. Soda-Industrie, I, 43.

immer brauchbar erwies. Die von A. Trébault [1]) als Indicator verwendeten Salze der Pikraminsäure (Dinitramidophenol), welche durch alkalische Flüssigkeiten roth, durch saure gelbgrün werden, wurden nicht auf ihr Verhalten geprüft.

Apfelsinentinctur bietet nach H. Bornträger [2]) den Vortheil dar, dass sie im Gegensatz zu anderen Indicatoren, auch bei Anwesenheit grösserer Mengen von Ammoniumsalzen den Neutralisationspunkt mit grosser Schärfe erkennen lässt.

Man übergiesst zerschnittene, frische Apfelsinenschalen mit einer geringen Menge absoluten Alkohols und lässt 24 Stunden stehen. Den erhaltenen Extract schüttelt man zur Entfernung des Oeles mit dem gleichen Volumen Aether und verwendet hierauf die unter der Aetherschicht befindliche gelbe Flüssigkeit als Indicator. Dieselbe giebt mit Wasser eine farblose Lösung, welche durch Säuren nicht verändert wird, sich aber durch Alkalien schön citronengelb färbt. Der Umschlag in Gelb ist nicht sehr auffallend und deshalb kann man die Apfelsinentinctur nur beim Arbeiten im Tageslichte und mit farblosen Flüssigkeiten verwenden, für die Bestimmung des freien Ammoniaks ist sie unbrauchbar.

Die meisten der vorstehend genannten Indicatoren übertreffen an Schärfe die Lackmustinctur bedeutend und geben sich ausserdem untereinander an Brauchbarkeit wenig nach, so dass bei der Vorliebe für den einen oder den anderen zumeist die Gewohnheit ausschlaggebend ist.

2) Stärkelösung und Jodkaliumstärkepapier.

S. qual. An. 40.

3) Eisenalaunlösung.

Man löst ca. 50 g. Eisenalaun in 1 Liter Wasser. Dient als Indicator bei der Volhard'schen Silberbestimmungsmethode.

---

[1]) A. Trébault, Journ. de Pharm. et de Chim. (4) 23, 263; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1878, 473.

[2]) H. Bornträger, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1878, 459.

Dritter Abschnitt.

Die Bestimmungsmethoden.

Erste Gruppe.

Ammoniak, Salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Stickoxyd. [1])

a) Ammoniak.

Die Absorption des Ammoniaks erfolgt durch eine verdünnte Säure, nach Befinden durch eine Säure von bestimmtem Gehalt (titrirte Säure, Normalsäure). Die Bestimmung ist nur in Ausnahmefällen eine gewichtsanalytische, zumeist wird sie auf maassanalytischem oder gasvolumetrischem Wege vorgenommen.

Saure Flüssigkeiten nehmen das Ammoniakgas auch dann noch mit grösster Leichtigkeit und so gut wie vollständig auf, wenn es sehr beträchtlich durch andere Gase verdünnt ist und man der Absorption wenig Zeit gönnt, den Gasstrom also verhältnissmässig rasch durch die Flüssigkeit treibt. Je inniger die Berührung ist, in welche man das Gas mit dem Absorptionsmittel bringt, desto leichter und vollkommener erfolgt natürlich auch die Aufnahme desselben und Schlösing vermochte selbst den äusserst minimalen Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft bis zu $^{8}/_{10}$ oder $^{9}/_{10}$ seiner Totalmenge zur Absorption zu

---

[1]) Der früher angewendeten Eintheilung gemäss (vergl. 1. Abth., qualit. Analyse, S. 43) zerfielen sämmtliche Industriegase in sieben Gruppen, deren sechste durch das Stickoxyd gebildet wurde. Inmittelst ist es möglich geworden, dieses Gas nach Art der salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure zu bestimmen, es also in die erste Gruppe aufzunehmen und dadurch die Gesammtzahl der Gruppen auf sechs zu reduciren.

bringen, wenn er 30000 Liter Luft innerhalb einiger Stunden durch ein Gefäss führte, in welchem sich ein mit verdünnter Schwefelsäure benetztes Glasröhrenbündel befand.

Als Absorptionsmittel für Ammoniak eignen sich am besten Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure. Man verwendet dieselben stets in verdünntem Zustande und giebt ihrer Lösung zweckmässig einen bekannten Wirkungswerth, der bei maassanalytischen Bestimmungen mit grösster Genauigkeit festgestellt sein muss. Da die Oxalsäure in krystallisirtem Zustande constante Zusammensetzung hat und sich mit Sicherheit abwägen lässt, so hat man ihr vielfach den Vorzug gegeben.

Als Absorptionsapparat dient eine der S. 71 u. f. beschriebenen Vorrichtungen. Das Durchsaugen des Gases bewerkstelligt man mittelst eines Aspirators und bringt die aus demselben ausgeflossene Wassermenge zur Messung. Ihr Volumen entspricht demjenigen des zur Untersuchung verwendeten Gases minus dessen Ammoniakgehalt. Diesen berechnet man dem Volumen nach aus dem durch die Untersuchung gewonnenen Resultat und erhält durch Addition beider Grössen das ursprüngliche Gasvolumen und somit die Daten, welche für die Berechnung des Ammoniakgehaltes nach Volumenprocenten erforderlich sind (S. 120). Ist der Ammoniakgehalt des untersuchten Gases so gering, dass man für seine Bestimmung ein grosses Gasvolumen verwenden muss, so benutzt man als Aspirator eine Wasserluftpumpe und schaltet zwischen diese und das Absorptionsgefäss eine Gasuhr ein. Das Zuaddiren des absorbirten Ammoniakvolumens zu dem Volumen des durch die Gasuhr gegangenen Gases wird dann, als einflusslos auf das Resultat, meist unterlassen, ja man zieht es in derartigen Fällen, wie z. B. bei der Ammoniakbestimmung im Leuchtgase, vielfach vor, den Ammoniakgehalt dem Gewichte nach anzugeben.

Bei ammoniakreichen Gasgemischen lässt sich die Abmessung und Absorption gleich in einer graduirten Röhre (Gasbürette) vornehmen und die eintretende Volumverminderung ergiebt dann den Ammoniakgehalt unmittelbar nach Volumprocenten.

Nicht in allen Fällen ist der Ammonikgehalt eines Gases ausschliesslich in freiem Zustande vorhanden, sondern es können nebenher auch noch mehr oder minder gesättigte Ammoniumverbindungen auftreten, die, in Staub- oder Dampfform darin vertheilt, entweder nicht von der vorgeschlagenen Säure

aufgenommen werden, oder auf diese nicht neutralisirend wirken, oder durch dieselbe eine Zersetzung erleiden, welche, wie bei Schwefelammonium, Cyanammonium, kohlensaurem Ammonium, wieder die Entwickelung eines anderen Gases zur Folge hat. Wir finden solche Verbindungen in den Gasen der Koksöfen, in den Generatorgasen, im Leuchtgase, in den Verbrennungsproducten des Schiesspulvers und sehr häufig sind sie es gerade, welche dem Gase einen Verarbeitungswerth geben. Ihre Mitbestimmung kann deshalb eben so wichtig sein, wie die Ermittellung des Gehalts an freiem Ammoniak.

Soweit sie fest sind, lassen sich derartige Ammoniumverbindungen neben Staub-, Russ- und Theerpartikeln durch Filtration des Gases zur Abscheidung und hinterher zur Bestimmung bringen (vergl. S. 43, Bestimmung fester und flüssiger Beimengungen). Man lässt das Gas, bevor es in den eigentlichen Absorptionsapparat für das freie Ammoniak übertritt, durch eine kurze Schicht loser Baumwolle gehen und bringt diese sodann, sammt dem darauf abgelagerten Staube, ohne Verlust in einen Ammoniakaustreibungsapparat (Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., S. 224). Das freigemachte Ammoniak wird in titrirter Salzsäure aufgefangen und maassanalytisch, nach Befinden auch gewichtsanalytisch, bestimmt. Bequemer kann es unter Umständen noch sein, die mit Ammoniumverbindungen imprägnirte Baumwolle in das Zersetzungsgefäss eines Azotometers zu bringen und jene in messbares Stickstoffgas überzuführen. Von anderen dampfförmig beigemengten Ammoniumverbindungen darf man annehmen, dass sie von der als Absorptionsmittel angewendeten Säure zurückgehalten werden und sich dann mindestens durch Gewichtsanalyse oder auf gasvolumetrischem Wege (Azotometer) richtig bestimmen lassen.

Eine vollkommene Ueberführung sämmtlicher vorhandener Ammoniumverbindungen in Ammoniak tritt ein, wenn man das zu untersuchende Gas durch ein mit Natronkalk gefülltes, schwach glühendes Rohr aus strengflüssigem Glase und dann erst in den Absorptionsapparat leitet. Es gelangt dann der gesammte vorhandene Ammoniakgehalt zur Absorption und kann ohne Weiteres volumetrisch bestimmt werden. Im Uebrigen hat man bis jetzt bei technischen Ammoniakbestimmungen auf das gebundene Ammoniak wenig Rücksicht genommen und sich einfach auf das Durchsaugen des zu untersuchenden Gases durch eine saure Absorptionsflüssigkeit beschränkt, wobei man annahm, dass

die meisten der vorhandenen Ammoniumverbindungen durch die freie Säure zerlegt würden.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

a) Durch Ueberführung in Ammoniumchlorid.

Man leitet ein gemessenes Volumen des zu untersuchenden Gases durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, spült hierauf die Flüssigkeit in eine Platinschale und verdampft sie im Wasserbade zur Trockne. Der verbleibende Rückstand von Ammoniumchlorid wird bei 100° getrocknet, bis sein Gewicht constant geworden ist; er muss sich klar im Wasser lösen und sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen.

1 g. $H_4 NCl = 0{,}3177$ g. $= 416{,}11$ cbcm $H_3 N$.

b) Durch Ueberführung in Ammoniumplatinchlorid.

Man verfährt wie bei a, löst den Abdampfrückstand in wenig Wasser, fügt eine möglichst neutrale Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss zu und verdampft in einem Wasserbade, dessen Wasser man nicht ganz bis zum Kochen erhitzt, bis zur Syrupsconsistenz. Den Rückstand übergiesst man mit Alkohol von 80 Vol. Proc., mischt vorsichtig, lässt eine Zeit lang stehen und bringt alsdann das ungelöst bleibende Ammoniumplatinchlorid auf ein Asbest-Filtrirröhrchen, woselbst man es mit Alkohol auswäscht. Das Trocknen erfolgt bei 130° in einem Luftstrom, den man in den weiteren Theil des Röhrchens einführt, nachdem er eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Flasche passirt hatte.

1 g. $2 H_4 NCl, PtCl_4 = 0{,}762$ g. $= 99{,}80$ cbcm $H_3 N$.

Zur Controle kann man das gewogene Ammoniumplatinchlorid in einem trocknen Luftstrom höchst behutsam und zuletzt bis zum Glühen erhitzen und das verbleibende Platin wägen.

1 g. $Pt = 0{,}1768$ g. $= 231{,}56$ cbcm $H_3 N$.

B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege.

a) Directe Bestimmung durch Neutralisationsanalyse.

Ein geeignetes Absorptionsgefäss füllt man bis nahe zur Hälfte mit Wasser, fügt mittelst einer Pipette ein genau gemessenes Volumen $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ Normalsäure zu und versetzt die

Lösung mit wenigen Tropfen Hämatoxylinlösung oder eines anderen geeigneten Indicators. Hierauf saugt man in mässig raschem Strome so viel von dem zu untersuchenden Gase durch die Flüssigkeit, bis Farbenumschlag eintritt, die vorhandene Säure also neutralisirt ist (S. 118).

1 ^{cbcm} $^1/_{100}$ Normalsäure = 0,00017 g. = 0,2226 ^{cbcm} $H_3 N$.

b) Indirecte Bestimmung durch Neutralisationsanalyse.

Das Verfahren ist ganz wie bei B. a, doch bemisst man den Zusatz an Normalsäure so, dass diese bis zum Ende der Operation im Ueberschuss bleibt. Dieser Ueberschuss wird dann, nachdem man einige Tropfen einer Lösung von Phenolphtaleïn zugefügt hat, durch Rücktitriren mit einer der Säure gleichwerthigen Normalkalilauge gemessen. Aus der Differenz ergiebt sich die zur Neutralisation des vorhandenen Ammoniaks erforderlich gewesene Normalsäure in Cubikcentimetern und damit dessen Menge. Zumeist kommt bei dieser Art der Bestimmung, welche während der Dauer der Absorption keine Ueberwachung erfordert, $^1/_{10}$ Normallösung in Anwendung.

1 ^{cbcm} $^1/_{10}$ Normalsäure = 0,0017 g. = 2,226 ^{cbcm} $H_3 N$.

C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

a) Directe Bestimmung durch Absorption.

Nur für ammoniakreiche Gase anwendbar. Man füllt eine vollkommen trockne Gasbürette (S. 132) mit dem zu untersuchenden Gase, lässt verdünnte Schwefelsäure zutreten, bis zur Beendigung der Absorption, stellt auf gleiches Niveau ein und liest den Flüssigkeitsstand in der Bürette ab. Das Volumen der eingetretenen Säure entspricht demjenigen des vorhanden gewesenen Ammoniaks, wobei vorausgesetzt wird, dass das untersuchte Gas mit Wasserdampf gesättigt war. Andernfalls können erhebliche Fehler eintreten. 1 ^{cbcm} = 0,000763 g. $H_3 N$.

b) Indirecte Bestimmung durch Ueberführung in Stickstoff.

Diese Bestimmungsweise setzt zunächst die Bindung des Ammoniaks an eine Säure voraus und kann deshalb auch als Controle für die Methoden B. a. und B. b. dienen. Wie bei letzterer

saugt man ein gemessenes Gasvolumen durch eine überschüssige und bekannte Menge Normalsäure, titrirt unter Zusatz eines Indicators mit Normalkali zurück, bringt die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 50 cbcm, und pipettirt einen Theil derselben, z. B. 10 cbcm, in das Zersetzungsgefäss des Knop'schen Azotometers (S. 87). In diesem zersetzt man sie mit bromirtem unterchlorigsaurem Natrium und bringt hierauf das entwickelte Stickstoffgas zur Messung.

$$1\ ^{cbcm}\ N = 2\ ^{cbcm} = 0{,}001427\ \text{g.}\ H_3 N.$$

Practische Anwendung der Ammoniakbestimmung.

Die Zahl der Processe, an welche sich die Gewinnung von Ammoniak und dessen Verbindungen knüpfen lässt, ist eine verhältnissmässig beschränkte und das Bedürfniss, neue Ammoniakquellen zu schaffen, ein unbestreitbares. Zur Zeit ist es fast ausschliesslich die Bereitung des Steinkohlengases, welche Ammoniak als Nebenproduct liefert und durch dasselbe den Bedarf der Industrie deckt; der Ammoniakgehalt der Luft, welcher im Minimum 0,098 Milliontel, im Maximum 47,60 Milliontel Gewichtstheile beträgt, ist zu gering, als dass er bis jetzt hätte technisch verwerthet werden können; die Gewinnung des vulkanischen Ammoniaks, insbesondere des in den Borsäurefumarolen (Soffionen) enthaltenen, dürfte eine ganz untergeordnete sein, wie denn auch diejenige aus den Gasen der Koksöfen, aus Generatorgasen, aus den in der Rohsoda enthaltenen Cyanverbindungen, sowie die Darstellung aus atmosphärischem Stickstoff über das Stadium des Versuchs, oder selbst nur des Vorschlags kaum hinausgekommen ist.

Wir begegnen demgemäss der practischen Ausführung der Ammoniakbestimmung in Gasgemischen zur Zeit nur in den Leuchtgasfabriken, aber dort hat man ihre Bedeutung auch in vollem Maasse erkannt, denn das Ammoniak gehört — ebenso wie der Theer — zu denjenigen Nebenproducten der Leuchtgasbereitung, welchen der Gastechniker sein Hauptaugenmerk zuwenden muss, nicht allein ökonomischer Rücksichten halber, sondern insbesondere auch um deshalb, weil von ihrer möglichst frühen und vollkommenen Abscheidung die Fixirung des Schwefelwasserstoffs in der Eisenoxydreinigung und die Wirksamkeit des Reinigungsmaterials wesentlich abhängig sind. Der Ammoniakgehalt des rohen, wie des gereinigten Leuchtgases soll sich des-

halb in bestimmten Grenzen bewegen, deren Innehalten als Beweis für das Vorhandensein einer ausreichenden Condensations- und Wascheinrichtung dienen kann. Ganz besonders hat Dr. F. Tieftrunk, jetzt Director des Magdeburger Gaswerkes, auf den Werth der Ammoniakbestimmung im Leuchtgase und der durch diese bedingten Controle hingewiesen, wie wir diesem hervorragenden Gastechniker auch geeignete, den Anforderungen der Praxis angepasste und erprobte Untersuchungsmethoden verdanken, deren Princip unter B. a. und B. b. bereits erläutert worden ist und deren Ausführung im Nachstehenden näher beschrieben werden möge. Nach Tieftrunk lassen sich die Grössenverhältnisse bei den Betriebsapparaten, in denen die Abscheidung von Theer und Ammoniak erfolgt, also bei Condensatoren, Scrubbern und Vorreinigern, exact nur an der Hand der durch die Analyse gefundenen Zahlen feststellen, und solche im Laufe der Zeit gesammelte Zahlenunterlagen können auch nur maassgebend sein, wenn es sich um die Vergrösserung eines Gaswerkes handelt.

Bei Ammoniak- und ebenso bei Theerbestimmungen (S. 51) im Leuchtgase erfolgt die Messung des der Untersuchung unterworfenen Gases erst nach Abscheidung der betreffenden Körper und man erzielt dadurch grössere Constanz der Verhältnisse und erhöhte Genauigkeit. Es ist dies namentlich des variablen Auftretens und der leichten Verdichtbarkeit der Theerdämpfe halber nöthig. Da fernerhin das Verhältniss zwischen eigentlichem Gase und verdichtbaren Beimengungen mit dem Vorschreiten der Condensation ausserordentlich wechselt, so muss die Bestimmung des Ammoniaks im Rohgase in ganz anderer Weise gehandhabt werden, wie diejenige im Strassengase.

1. Bestimmung des Ammoniaks im rohen Leuchtgase. [1])

Der Ammoniakgehalt des Rohgases, welcher anfänglich ein relativ beträchtlicher ist, verringert sich in dem Maasse, als die Abkühlung vorschreitet und der Einfluss der Waschung sich geltend macht. Er beträgt z. B. bei den Berliner Gaswerken in je 100 cbcm

dicht hinter den Vorlagen	900	bis	1000	g.
hinter den Condensatoren	300	„	400	„
hinter den Scrubbern	20	„	40	„

[1]) F. Tieftrunk, briefl. Mitth.

Zur Absorption desselben dient die S. 75 beschriebene und in Fig. 35 abgebildete Waschflasche mit Waschaufsatz. Dieselbe wird unmittelbar mit dem Schlauchhahn verbunden, durch welchen die Gasentnahme stattfinden soll. Bei Untersuchungen an der Retortenvorlage, in der folgenden Endrohrleitung und an den Condensatoren kommen in die Waschflasche 25 ^{cbcm}, in den Waschaufsatz 5 ^{cbcm} Normalsäure; vor und hinter den Scrubbern, wo der Ammoniakgehalt schon wesentlich gesunken ist, genügen 50, beziehentlich 5 ^{cbcm} $^1/_{10}$ Normalsäure. Das Arrangement des

Fig. 116.

Apparates ergiebt sich aus Fig. 116. Man verbindet das Ausgangsrohr des Waschgefässes mit einer Woulf'schen Flasche, welche mit Essigsäure schwach angesäuerte Bleizuckerlösung enthält und in welcher der vorhandene Schwefelwasserstoff zurückgehalten wird; hieran schliesst sich ein mit weisser Baumwolle nicht zu lose gefülltes U-Rohr von 1 ^{cm} Weite und 10 ^{cm} Länge, welches zur Rückhaltung des Theeres dient, und endlich folgt ein genau in der Horizontalebene aufgestellter Experimentirgaszähler, dessen Ausgangshahn man zweckmässig mit Mikrometerschraube versieht, um den Gasstrom genau regeln zu können. Die Experimentirgasuhr wird am besten mit Wasser gefüllt, wie

es aus den Stationsgaszählern permanent abläuft, weil dieses vollkommen mit Gas gesättigt ist. Um die Absaugung zu bewirken, setzt man die Gasuhr mit einem geeigneten Aspirator, z. B. einem Finkener'schen Sauger (S. 23) in Verbindung. Sämmtliche Gummischläuche und Stopfen werden mit syrupdickem Glycerin eingerieben.

Wenn der Versuch beginnen soll, so notirt man den Stand des Gaszählers und beginnt den Mikrometerschraubhahn zu öffnen. Mittelst einer Secundenuhr regulirt man die Geschwindigkeit des Gasstromes derart, dass 20, 30, ja selbst 40 Liter Gas pro Stunde den Apparat passiren. Bei Gas aus schlesischen und auch aus westphälischen Steinkohlen ist z. B. der Ammoniakgehalt des Rohgases derartig, dass auch bei einer Geschwindigkeit von 40 Liter pro Stunde noch sämmtliches Ammoniak im Waschgefässe zurückgehalten wird, was man durch Einschalten einer zweiten mit Normalsäure beschickten Waschflasche nachweisen kann, deren Inhalt sich jederzeit ammoniakfrei erweist.

Für eine Untersuchung genügen 20 Liter Gas. Bei theerreichen Gasen, wie solche der Retortenvorlage und der Condensation entnommen werden, sammelt sich in der Waschflasche und deren Aufsatz Theer an. In solchem Falle spült man die Absorptionsflüssigkeit in einen Messkolben von 500 ^{cbcm} Inhalt, füllt zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt, worauf man 50 ^{cbcm} des Filtrats mit einer Pipette abhebt und den verbliebenen Säureüberschuss durch Rücktitriren mit Normalkali bestimmt. Hat man Gase zu untersuchen, welche vor oder hinter den Scrubbern weggenommen worden waren, so ist die Theerabsonderung meist so gering, dass man sie vernachlässigen und ohne Weiteres titriren kann. Das gleiche Verfahren dient auch zur Untersuchung von Gasproben, die vor und hinter dem Vorreiniger, oder dem ersten Eisenoxydreiniger weggenommen worden waren.

Für die Berechnung des verwendeten Gasvolumens ist maassgebend:

1) Der Barometerstand.
2) Die Temperatur des gemessenen Gases. Für die Zwecke der Praxis genügt es, neben dem Experimentirgaszähler ein Thermometer aufzuhängen, dessen Angabe der Temperatur des gemessenen Gases annähernd gleich kommt. Denn beim Passiren durch die Waschvorlagen findet der ja immerhin mässig rasche Gasstrom genügende Gelegenheit, die Temperatur der umgebenden Luft anzunehmen.

3) Der Minusdruck, unter dem das gemessene Gas steht. Hierfür notirt man den Mininimaldruck an der Entnahmestelle in ^{mm} Wassersäule, ferner den Minusdruck, welcher bedingt ist durch das Eintauchen der Glasröhren in den Flüssigkeitsinhalt der Absorptionsgefässe, und endlich denjenigen, welchen der Experimentirgaszähler beansprucht und der erfahrungsmässig 2 bis 3 ^{mm} beträgt. Die Summe dieser Drucke wird in Quecksilberdruck umgerechnet und vom Barometerstande abgezogen; den gefundenen Ammoniakgehalt berechnet man, in Grammen ausgedrückt, auf 100 ^{cbm} Strassengas. Im Uebrigen wird durch die Vornahme der erwähnten Correctionen der Ausfall des Resultats nur wenig geändert, so dass bei Unterlassung derselben wesentliche Irrthümmer nicht zu befürchten stehen.

2. Ammoniakbestimmung zur Controle der Scrubberthätigkeit.

Da Veränderungen im Ammoniakgehalte des gereinigten Leuchtgases auf eine schwankende Wirkung der Scrubberthätigkeit zurückgeführt werden müssen, so hat F. Tieftrunk [1]) auf die Nothwendigkeit aufmerksam gemacht, die Ammoniakabsorption der Scrubber zu controliren, und zwar bedient er sich für diesen Zweck der nachbeschriebenen einfachen Methode, welche zwar keinen Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit erhebt, die aber dafür leicht ausführbar ist, wenig Zeit erfordert und eine selbstthätige Beendigung des Versuchs in sich schliesst.

Als Absorptionsgefäss für das Ammoniak dient der S. 223 beschriebene Glascylinder mit eingeschliffenem und gefettetem Glasstopfen. Man pipettirt in denselben 4 ^{cbcm} $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, verschliesst ihn und stellt ihn auf eine Bank, deren Höhe so bemessen sein muss, dass das Gaseintrittsrohr des Cylinders *b* mit einem am Betriebsapparat horizontal angebrachten Schlauchhahn *a* (Fig. 117) in gleiche Höhe zu liegen kommt. Hierauf verbindet man beide durch einen 5 ^{cm} langen Gummischlauch, den man zur einen Hälfte über den Schlauchhahn, zur anderen über das Eintrittsrohr der Waschflasche *b* schiebt und setzt hierauf an das Austrittsrohr der letzteren ebenfalls mittelst elastischer Schlauchverbindung die Woulf'sche Flasche *c* an, die 20 g. Bleizucker in so viel Wasser gelöst enthält, dass ihr Zuführungs-

[1]) F. Tieftrunk, Journ. f. Gasbeleucht., 1878, 298.

rohr etwa 2 cm in die Flüssigkeit eintaucht. Die Einrichtung dieser Flasche ist S. 223 ebenfalls bereits beschrieben worden; der Glasaufsatz wird mit etwas weisser Baumwolle lose vollgestopft, damit durch diese der mitgeführte Theer zurückgehalten werde. Die eingeschliffenen Glasverschlüsse bestreicht man behufs vollkommener Dichtung mit etwas Talg. Die Rohrabzweigung des Glasaufsatzes wird mit einem mit Wasser gefüllten

Fig. 117.

Aspirator *d* (S. 39) von genau 20 Liter Inhalt verbunden, dessen oberer Hahn mittelst einer Mikrometerschraube regulirt werden kann. Bei einem ersten Vorversuch schaltet man zwischen die Woulf'sche Flasche und den Aspirator einen Experimentirgaszähler ein und ermittelt und markirt mit dessen Hilfe ein für allemal die Hahnstellung, welche man zu geben hat, dass pro Stunde 15 bis 25 Liter Gas durch den Untersuchungsapparat

gehen. An Stelle des Aspirators kann man auch einen Gaszähler mit selbstthätiger Absperrung (S. 95) anwenden, an den sich dann ein Finkener'scher Sauger anschliessen muss und der so regulirt wird, dass das linke Rad pro Minute etwa $^{20}/_{60} = {}^{1}/_{3}$ Liter Gas angiebt. Sämmtliche Schlauchverbindungen sollen aus reinem schwarzen Gummi bestehen und einen äusseren Durchmesser von 7 bis 9 mm haben.

Das durch den Apparat gesaugte Gas verliert nun in *b* seinen Ammoniakgehalt, in *c* seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff, im Aufsatz von *c* den mitgeführten Theer. Bei einem Ammoniakgehalt von nicht mehr als 50 bis 60 g. pro 100 cbm Gas wird von der vorgeschlagenen Normalsäure alles Ammoniak gebunden, selbst dann noch, wenn 35 bis 40 Liter Gas pro Stunde hindurchpassiren, woraus ersichtlich ist, dass die Fixirung eine absolut sichere ist.

Nachdem der Aspirator leer gelaufen ist, also gerade 20 Liter Gas durch den Untersuchungsapparat gegangen sind, hört das Absaugen von selbst auf. Das Experiment braucht also nur in Gang gesetzt, dann aber nicht weiter überwacht zu werden. Um seinen Ausfall festzustellen, öffnet man den Cylinder *b* und fügt zu seinem Inhalte einen Tropfen alkoholische Rosolsäurelösung. Wenn die Wirksamkeit der Scrubber eine gute gewesen war, darf hierbei nur eine Gelbfärbung eintreten. Färbt sich der Inhalt rosenroth, so sind in 100 cbm Gas mehr als 34 g. Ammoniak enthalten gewesen, eine Menge, die nicht erwünscht ist und auf eine ungenügende Wirksamkeit der Scrubber deutet.

Die Rechnung beruht darauf, dass 1 Liter Normalschwefelsäure 40 g. SO_3 enthält, in 4 cbcm $^{1}/_{10}$ Normalsäure mithin

$$\frac{40 \cdot 4}{1000 \cdot 10} = 0{,}016 \text{ g. } SO_3$$

enthalten sind, welche 0,0068 g. Ammoniak entsprechen. Angenommen, die 4 cbcm $^{1}/_{10}$ Normalsäure seien gerade durch das in 20 Litern Gas enthaltene Ammoniak gesättigt worden, so sind in 100 cbm Gas $0{,}0068 \cdot 5000 = 34{,}0$ g. Ammoniak enthalten gewesen. Diese Zahl, nicht absolut genommen, betrachtet Tieftrunk als die zulässige Grenze für den Ammoniakgehalt des Gases hinter den Scrubbern, beziehentlich vor der Reinigung. Ein Plus von Ammoniak im Gase löst sich zum grossen Theil in den 4 cbcm Flüssigkeit auf und färbt die zugesetzte Rosolsäurelösung rosaroth. Findet man weniger als 34 g. Ammoniak, so kann man die vorhandene Menge durch Rücktitriren mit Normal-

kali (B. b.) genau ermitteln, oder aber man kann durch dieselbe Flüssigkeit nochmals 20 Liter Gas leiten. Färbt sich dann die Rosolsäure rosenroth, so sind mehr als 17 g., aber weniger als 34 g. Ammoniak in 100 ^{cbm} Gas enthalten, eine Angabe, die für den vorliegenden Zweck vollkommen genügt. Uebrigens beeinträchtigen die Druck- und Temperaturschwankungen die Richtigtigkeit des Resultates derart, dass man sich in ungünstigen Fällen um 10 g. Ammoniak pro 100 ^{cbm} Gas zu täuschen vermag. Bei einer laufenden Fabrikcontrole kann dies indessen den Werth der Methode nicht aufheben, wenn man bedenkt, dass oft 100, ja 200 g. Ammoniak pro 100 ^{cbm} Gas hinter den Scrubbern gefunden werden.

Der beschriebene Apparat kann im Fabrikraum dauernd aufgestellt werden und verleiht bei ein- bis zweimaliger Anwendung in der Woche bald eine Sicherheit in der Regulirung der Waschvorrichtungen des Rohgases und ein Verständniss für den Scrubberprocess, welches von keinem Gastechniker unterschätzt werden wird.

3. Bestimmung des Ammoniaks im gereinigten Leuchtgase.

Auch für die Bestimmung des Ammoniaks im gereinigten, schwefelwasserstofffreien Leuchtgase hat F. Tieftrunk [1]) eine erprobte Methode angegeben. Die Ammoniakgehalte, die es in diesem Fall zu ermitteln gilt, sind verhältnissmässig niedrige und ihre äussere Grenze wird zuweilen gesetzlich festgestellt, so z. B. in England, wo der Maximalgehalt des Leuchtgases an Ammoniak 5 Grains pro 100 ^{cbf}, d. s. 11,4 g. pro 100 ^{cbm} betragen soll. Diese Grenze wird, wenigstens bei gutgeleiteten Gasanstalten, auch anderwärts eingehalten und wohl nur ausnahmweise überschritten, ja bei den Berliner Gaswerken ist man dahin gelangt, den Ammoniakgehalt des Leuchtgases auf 1,7 g. in 100 ^{cbm} zu normiren [2]), jedenfalls eine ganz hervorragende Leistung, die wesentlich einer stetigen Controle der Reinigungsapparate an der Hand der Gasanalyse zu danken ist. Wie bedeutend im Uebrigen der Ammoniakgehalt des Leuchtgases verschiedener Städte zu variiren vermag, geht aus folgender Zusammenstellung hervor, der zufolge in je 100 ^{cbm} gereinigtem Gase enthalten waren in:

---

[1]) F. Tieftrunk, briefl. Mitth.
[2]) F. Tieftrunk, Dingl. pol. J., 222, 563.

Rouen	104,20 g.	$H_3 N$	(Houzeau)
Paris	9,00 „	„	(Leblanc)
München	8,03 „	„	—
Freiberg	7,72 „	„	(Winkler)
Amsterdam	7,63 „	„	(Gunning)
Breslau	4,00 „	„	—
London	1,60 „	„	(Whitmore)
Berlin	0,97 „	„	(Tieftrunk).

Bei einer laufenden Fabrikcontrole, wie solche z. B. bei den Berliner Gaswerken geübt wird, kommt es nicht allemal auf eine wirkliche Ermittelung des Ammoniakgehaltes an, sondern es genügt schon, durch ein einfaches, möglichst selbstthätiges Verfahren festzustellen, ob man sich, wie dies der Fall sein soll, innerhalb der gesteckten Maximalgrenze bewegt. Diese entspricht, wie bereits erwähnt, in Berlin einem Gehalte von 1,7 g. Ammoniak in 100 ^{cbm} oder von 1,7 ^{mg} in 100 Litern gereinigtem Leuchtgase. Letztgenannte Ammoniakmenge wird gerade gebunden und neutralisirt durch 1 ^{cbcm} $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, die man nach dem Abmessen noch etwas mit Wasser verdünnen, oder an deren Stelle man ein grösseres Volumen einer schwächeren Säure, z. B. 2 ^{cbcm} $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure, anwenden kann. Die genau abgemessene Absorptionsflüssigkeit bringt man in einen Cylinder von der in Fig. 33, S. 75 abgebildeten Form, fügt einige Tropfen Rosolsäurelösung zu und verbindet das Absorptionsgefäss einestheils mit der Gasentnahmestelle, anderentheils mit einer Gasuhr mit selbstthätiger Absperrung, S. 95 [1]), die auf genau 100 Liter Gasdurchgang eingestellt worden ist. Dieses Gasvolumen wird bei jeder Bestimmung angewendet; die Geschwindigkeit, welche man dem Gasstrom geben darf, beträgt 15 bis 20 Liter pro Stunde und man kann dann sicher sein, alles Ammoniak zu absorbiren.

Die Ermittelung der aufgenommenen Ammoniakmenge kann natürlich durch Rückmessen des verbliebenen Säureüberschusses mit Normalkalilauge (B. b.) erfolgen, es genügt aber auch schon, festzustellen, ob die Farbe der Flüssigkeit unverändert geblieben, oder ob sie in Roth umgeschlagen ist, in welch' letzterem Falle die vorgeschlagene Säure nicht ausreichte, das in 100 Litern Gas enthaltene Ammoniak zu neutralisiren, der Ammoniakgehalt somit die vorgeschriebene Grenze überschreitet. Es muss erwähnt

---

[1]) Die zugehörige Tafel, Fig. 48, ist irrthümlicherweise am Schlusse der 1. Lief. eingeheftet worden.

werden, dass die in geringer Menge im Leuchtgase enthaltenen Cyanverbindungen auf die Rosolsäure entfärbend wirken können, so dass man unter Umständen nach Beendigung des Versuchs den Zusatz des Indicators erneuern muss, um die Reaction hervorzurufen. Aus diesem Grunde erscheint es empfehlenswerther, sich des Fluoresceïns, des Phenolphtaleïns, oder des Hämatoxylins als Indicator zu bedienen. Die Schärfe der Lackmusreaction hat sich als ganz unzureichend erwiesen.

b) Salpetrige Säure.

Ueber das Auftreten, das Verhalten und die Bestimmung der salpetrigen Säure ist in neuerer Zeit ausserordentlich viel geschrieben worden. Anlass hierzu gaben namentlich die von competenter Seite durchgeführten Untersuchungen über die denitrirende Function des Gloverthurmes, an welche sich brennende Streitfragen und infolge dessen um so gründlichere analytische Erörterungen knüpften. [1])

Zunächst ist durch die Untersuchungen G. Lunge's die wichtige Thatsache festgestellt worden, dass die Neigung des Salpetrigsäureanhydrids, sich in Stickoxyd und Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure) zu spalten, durchaus nicht so gross ist, als man zeither annahm. Allerdings erleidet reines Salpetrigsäureanhydrid beim Verdampfen eine theilweise Dissociation und es steigert sich dieselbe mit der Temperatur, insbesondere dann, wenn das Gas mit Luft gemischt ist; aber selbst bei Anwendung von Temperaturen bis zu 150° und dem Vorhandensein eines ungemein grossen Luftüberschusses blieb das Gas bis zu drei Vierteln seiner Gesammtmenge unzersetzt. Diese Beständigkeit wächst beim gleichzeitigen Vorhandensein von Schwefelsäure, indem die Bildung von Nitrosulfonsäure ihren Einfluss geltend macht, und man darf deshalb annehmen, dass in den Theilen eines Bleikammersystems, in welchen sich die Schwefelsäurebildung vollzieht, nur salpetrige Säure auftritt, während in der letzten Kammer, in welcher die Schwefelsäurebildung ihre Endschaft erreicht haben und Wasserdampf im Ueberschuss auftreten kann,

---

[1]) Vergl. Georg Lunge, Ber. d. deutschen chem. Ges., X, 1073; XI, 434, 1129, 1229, 1641, 1945; XII, 358; Dingl. pol. J., 225, 182, 284, 474; 228, 70, 152, 447, 548; 229, 487; 230, 95. Ferner:

Ferd. Hurter, Dingl. pol. J., 227, 465, 561; 228, 545, 553.

die Bildung von Untersalpetersäure allerdings nicht ausgeschlossen ist.

Für die Gasanalyse sind diese Beobachtungen insofern von Bedeutung, als sie eine gewisse Bürgschaft für die Unveränderlichkeit der in einem Gase enthaltenen salpetrigen Säure während der kurzen Zeitdauer der Probenahme und Untersuchung geben, selbst dann, wenn freier Sauerstoff zugegen ist, welcher natürlich im Falle eintretender Dissociation auf das eine Spaltungsproduct, das Stickoxyd, einwirken und dasselbe in Untersalpetersäure verwandeln würde.

Als Absorptionsmittel für salpetrige Säure können alkalische Flüssigkeiten dienen, deren Alkaligehalt durch dieselbe in ein salpetrigsaures Salz umgewandelt und demgemäss neutralisirt wird. Die leichte Zersetzbarkeit der salpetrigsauren Salze, die Flüchtigkeit und Unbeständigkeit der salpetrigen Säure machen deren Bestimmung auf dem Wege der volumetrischen Neutralisationsanalyse jedoch unmöglich, oder lassen dieselbe doch nicht als zuverlässig erscheinen. Von concentrirter Schwefelsäure wird die salpetrige Säure leicht und in reichlicher Menge unter Bildung von Nitrosulfonsäure aufgenommen und durch Zusatz von Wasser wieder frei gemacht. Dieses Verhalten ermöglicht ihre bequeme Abscheidung aus Gasgemischen und ihre Messung durch sauerstoffreiche Verbindungen, denen gegenüber sie sich als ein Reductionsmittel verhält. Wo immer thunlich, wendet man Schwefelsäure von 66° B. = 1,831 sp. G. als Absorptionsmittel an und nur wenn, was selten vorkommen dürfte, zugleich Gase vorhanden sind, welche hierbei eine Veränderung oder Zersetzung erleiden würden, bedient man sich der minder kräftig wirkenden, immerhin aber ausreichenden 60grädigen Schwefelsäure (1,702 sp. G.). Sehr leicht erfolgt die Absorption der salpetrigen Säure durch übermangansaures Kalium, welches dieselbe in Salpetersäure umwandelt.

Als Absorptionsapparat kann in den meisten Fällen eine einfache Drechsel'sche Waschflasche (S. 72), besser noch ein Absorptionscylinder (S. 74) dienen und nur bei sehr armen Gasen, oder bei raschem Gasdurchgange empfiehlt es sich, ein zweites gleiches Waschgefäss vorzulegen. Nach beendeter Absorption wird dann der Flüssigkeitsinhalt beider Vorlagen vereinigt und durch wiederholtes Umgiessen gemischt. Will man denselben entleeren und auf ein bestimmtes Volumen verdünnen, wie dies bei maassanalytischen Operationen üblich ist, so muss das Nach-

spülen und Auffüllen ebenfalls mit Schwefelsäure geschehen; da dies jedoch seine Unbequemlichkeiten hat, so ist es rathsamer, jede Vorlage mit einem genau gemessenen Volumen concentrirter Schwefelsäure zu beschicken, nach erfolgter Absorption die Mischung vorzunehmen und hierauf mit einer Messpipette einen bestimmten Theil der Flüssigkeit herauszuheben und diesen für die weitere Untersuchung zu verwenden, worauf das erhaltene Resultat auf das Gesammtvolumen der Flüssigkeit umgerechnet wird.

Das zu untersuchende Gas wird zumeist mittelst eines Aspirators durch die Absorptionsflüssigkeit gesaugt und solchergestalt nur der nicht absorbirbare Theil desselben gemessen, während man den absorbirbaren durch Rechnung findet. Man hat sich hierbei daran zu erinnern, dass das Gas während des Passirens durch die Schwefelsäure eine Trocknung erleidet, während es doch im feuchten und zwar in vollkommen mit Wasserdampf gesättigtem Zustande zur Messung gelangen soll. Diese Sättigung vollzieht sich gewöhnlich ganz von selbst in dem mit Wasser gefüllten Aspirator; will man derselben aber ganz sicher sein, so schaltet man zwischen diesen und das Absorptionsgefäss ein mit feuchter Baumwolle gefülltes Rohr ein. Selbstverständlich hat man schliesslich die Volumina beider Gastheile, des absorbirbaren, wie des nicht absorbirbaren zu corrigiren, wobei die Tension des Wasserdampfes nur für letzteren in Frage kommt. (Vergl. S. 63.)

Bestimmungsmethoden.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure durch Gewichtsanalyse ist zwar ausführbar, aber ziemlich umständlich, zeitraubend und dabei bei Weitem nicht so genau, wie die nachstehend beschriebenen Verfahrungsweisen, weshalb dieselbe hier übergangen werden möge.

A. Bestimmung auf maassanalytischem Wege.

a) Directe Bestimmung durch übermangansaures Kalium.

Leitet man salpetrigsaures Gas, oder ein Gemenge desselben mit anderen Gasen durch eine Auflösung von übermangansaurem Kalium, so tritt Reduction des letzteren unter Bildung von

Salpetersäure ein. Die Reduction ist jedoch keine vollkommene und ein grosser Theil des Mangans scheidet sich als Mangansuperoxyd ab. Dagegen verläuft der Process vollkommen glatt und unter Manganoxydulbildung, wenn gleichzeitig freie Schwefelsäure vorhanden ist:

$$5\,N_2O_3 + 4\,KMnO_4 + 6\,H_2SO_4 = 2\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + 10\,HNO_3 + H_2O.$$

Auf diese Umsetzung gründet sich, dem ersten Vorschlage von Sigismund Feldhaus[1]) entsprechend, die volumetrische Bestimmung der salpetrigen Säure und zwar lässt sich dieselbe, sofern es sich um die Untersuchung von Gasen handelt, auf mehrfache Weise vornehmen.

1) Ohne vorhergehende Absorption durch Schwefelsäure.

In einen reichlich zur Hälfte mit Wasser gefüllten Reich'schen Apparat (S. 118) bringt man mit Hilfe einer Pipette ein genau abgemessenes Volumen $^1/_{10}$ Normal-Chamäleon, z. B. 10 ^{cbcm}, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure zu und saugt hierauf unter Beobachtung der S. 120 gegebenen Regeln das zu untersuchende Gas in langsamem Strome durch die Flüssigkeit, wobei man das Absorptionsgefäss zeitweilig umschwenkt. Sobald Entfärbung eintritt, schliesst man den Hahn des Aspirators und misst die ausgeflossene Wassermenge.

Das von Reich angewendete weite Zuckerglas wird in diesem Falle zweckmässig durch einen engen und hohen Absorptionscylinder ersetzt. Handelt es sich nur um Bestimmungen von annähernder Richtigkeit, deren Ausführung man der Hand eines Arbeiters anvertrauen kann, so bedient man sich des minimetrischen Apparates von G. Lunge (S. 122 u. 237), den man in diesem Falle ebenfalls mit einem genau gemessenen Volumen der Absorptionsflüssigkeit zu beschicken hat.

1 ^{cbcm} Normal-Chamäleon = 0,019 g. = 5,58 ^{obcm} N_2O_3.

2) Nach vorhergegangener Absorption durch Schwefelsäure.

Man saugt mittelst eines Aspirators von genau bekanntem Wasserinhalte ein gewisses, nicht zu geringes Volumen des zu untersuchenden Gases durch concentrirte Schwefelsäure, deren Menge (10 bis 20 ^{cbcm}) ebenfalls durch Messung bestimmt worden

---

[1]) Sigismund Feldhaus, Zeitschr. f. analyt. Chemie, I, 425.

sein muss. Nach bendeter Absorption hebt man mittelst einer trockenen Pipette einen aliquoten Theil der vorgeschlagenen Säure, z. B. 5 oder 10 ^{cbcm} heraus und lässt dieselbe am Boden eines mit etwa 0,5 bis 0,8 Liter Wasser gefüllten Becherglases auslaufen, ohne jedoch umzurühren und zu mischen. Hierauf bringt man das Becherglas unter die Bürette und lässt Normal-Chamäleon (bei geringen Gehalten $^1/_{10}$ Lösung) zufliessen, wobei man vorsichtig umrührt, derart, dass die Flüssigkeit an der Oberfläche stetig roth gefärbt erscheint und die Entfärbung sich nur in den tiefer gelegenen Schichten vollzieht. Erst wenn die Operation sich ihrem Ende nähert und die Röthung langsam zu verschwinden beginnt, kann man lebhafter umrühren. Der Versuch ist beendigt, wenn die gesammte Flüssigkeit eine schwach rothe Farbe zeigt.

Arbeitet man in dieser Weise, so wird das Entweichen von Stickoxydgas vollkommen vermieden und man erhält, wie vielfache Versuche gezeigt haben, nicht allein übereinstimmende, sondern auch richtige Resultate. Nothwendig ist nur, dass man ein grosses Volumen kalten Wassers anwende, dass man, ohne vorher umzurühren, die Titrirung unverweilt vornehme und dass der Gehalt der Schwefelsäure an salpetriger Säure kein beträchtlicher sei, in welchem Falle man die abgemessene nitrose Flüssigkeit vorher in einem grösseren Schwefelsäurequantum zu vertheilen hat. Es bietet diese Art der directen Titrirung den grossen Vortheil dar, dass man nur mit einer Titerflüssigkeit zu arbeiten hat, während die Rücktitrirung (A. b. 2.) die Anwendung einer zweiten und zudem ziemlich veränderlichen Lösung erfordert. (Vergl. hierzu G. Lunge, Dingl. pol. J., 225, 285.)

1 ^{cbcm} Normal-Chamäleon = 0,019 g. = 5,58 ^{cbcm} N_2O_3.

b) Indirecte Bestimmung durch übermangansaures Kalium und Eisenoxydullösung.

1) Ohne vorhergehende Absorption durch Schwefelsäure.

Man verfährt wie bei A. a. 1., bringt aber in das Absorptionsgefäss, neben etwas verdünnter Schwefelsäure, ein genau gemessenes Volumen Normal-Chamäleon und zwar so viel, dass dasselbe nach dem Durchsaugen einer bekannten Gasmenge noch im beträchtlichen Ueberschuss bleibt. Diesen Ueberschuss misst man hierauf mit Normal-Eisenlösung zurück und erfährt aus der Differenz, welche der Verbrauch beider Flüssigkeiten ergiebt.

die Menge Chamäleonlösung in Cubikcentimetern, welche zur Oxydation der salpetrigen Säure verbraucht worden war.

1 ^{cbcm} Normal-Chamäleon = 0,019 g. = 5,58 ^{cbcm} $N_2 O_3$.

2) Nach vorhergegangener Absorption durch Schwefelsäure.

Nachdem man die in dem zu untersuchenden Gasgemenge enthaltene salpetrige Säure in der unter A. a. 2. beschriebenen Weise zur Absorption gebracht hat, pipettirt man einen Theil der vorgeschlagenen Flüssigkeit heraus und lässt ihn unter Normal-Chamäleon ausfliessen, welches mit dem mindestens zwanzigfachen Volumen Wasser verdünnt worden war (G. Lunge) und welches man in angemessenem Ueberschuss anwendet. Das Entweichen von Stickoxyd ist unter solchen Verhältnissen absolut unmöglich und durch Rückmessen des Ueberschusses an Kaliumpermanganat mit Normal-Eisenlösung erhält man sehr genaue und gut übereinstimmende Resultate.

1 ^{cbcm} Normal-Chamäleon = 0,019 g. = 5,58 ^{cbcm} $N_2 O_3$.

c) Bestimmung durch übermangansaures Kalium und Oxalsäure.

1) Ohne vorhergehende Absorption durch Schwefelsäure.

In einen Absorptionscylinder bringt man ein genau gemessenes Volumen Normal-Chamäleon, z. B. 10 ^{cbcm}, setzt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und saugt hierauf mittelst eines Aspirators ein bekanntes Gasvolumen durch die Flüssigkeit, welches man derart bemisst, dass das Kaliumpermanganat bis zum Ende der Operation im Ueberschuss bleibt. Man ist dann sicher, dass alle salpetrige Säure gebunden wird. Nunmehr spült man die Flüssigkeit in ein Becherglas über und setzt ein dem angewendeten Chamäleon gleiches Volumen, also, obigem Beispiel gemäss, wiederum 10 ^{cbcm}, Normaloxalsäure zu. Beim gelinden Erwärmen tritt dann Entfärbung der Flüssigkeit, mithin totale Zerstörung der überschüssigen Uebermangansäure ein, während andererseits eine der vorhanden gewesenen salpetrigen Säure genau entsprechende Menge Oxalsäure übrig bleibt. Diese wird nun ermittelt, indem man die warme Lösung unter die Chamäleonbürette bringt und auf Roth titrirt. Die verbrauchten Cubikcentimeter geben die zur Absorption gelangte salpetrige Säure direct an.

1 ^{cbcm} Normal-Chamäleon = 0,019 g. = 5,58 ^{cbcm} $N_2 O_3$.

2) Nach vorhergegangener Absorption durch Schwefelsäure.

Man verfährt ganz wie bei A. b. 2., setzt, nachdem die Reaction zwischen salpetriger Säure und Uebermangansäure sich vollzogen, ein dem angewendeten Normal-Chamäleon gleiches Volumen Normal-Oxalsäure zu, erwärmt, wenn nöthig, bis zum Eintritt der Entfärbung und titrirt mit Normal-Chamäleon zurück.

Die Anwendung der Normal-Oxalsäure ist um deshalb angenehmer, weil diese den Titer unverändert hält und eine glatte, scharfe Reaction giebt.

1 cbcm Normal-Chamäleon = 0,019 g. = 5,58 cbcm $N_2 O_3$.

B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

a) Bestimmung durch Ueberführung in Stickoxyd.

Das Princip der nachbeschriebenen Methode rührt von Walter Crum [1]) her, welcher fand, dass concentrirte, Säuren des Stickstoffs enthaltende, Schwefelsäure beim Schütteln mit Quecksilber eine den vorhandenen Stickstoffsäuren entsprechende Menge Stickoxyd entwickele, welche sich durch Messung bestimmen lasse. John Watts bildete die Methode weiter aus und durch Davis [2]) gelangte sie zur Veröffentlichung.

G. Lunge [3]) gab der Watt'schen Methode practische Gestaltung, indem er einen bequem zu handhabenden, zweckentsprechenden Apparat construirte, welchen er Nitrometer genannt hat.

Das Nitrometer [4]) (Fig. 118) besteht aus einem der Bunte'schen Gasbürette ähnlichen, durchweg cylindrischen Messrohr *a* von etwas mehr als 50 cbcm Inhalt, welches in Zehntel-Cubikcentimeter getheilt ist; unten ist dasselbe spitz ausgezogen, oben endigt es in einen glockenförmigen Trichteraufsatz, mit dem es durch einen Dreiweghahn verbunden ist und dessen zur Röhre verlängerter Schlüssel durch ein Stück Kautschukschlauch mit eingeschobenem Glasstab verschlossen ist. Damit der Schlüssel beim nöthig werdenden Schütteln des Apparates nicht herausfalle, befestigt man ihn an der Einschnürung des Trichters durch

---

[1]) Walter Crum, Phil. Mag., XXX, 426.

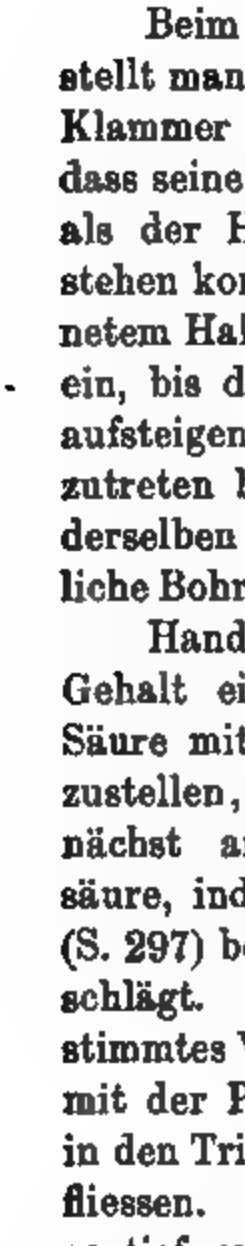
[2]) Davis, Chemical News, XXXVII, 45.

[3]) G. Lunge, Ber. d. deutschen chem. Ges., 1878, 434; Dingl. pol. J., 228, 447 u. 231, 524.

[4]) Bezugsquelle: Mechaniker J. G. Cramer in Zürich und E. Leybold's Nachfolger in Cöln. Preis (ohne Stativ) 15 Frs.

etwas feinen Kupferdraht. Die Theilung des Rohres beginnt vom Hahn an und läuft von oben nach unten. Das Messrohr wird von dem einen, mit Federklammer versehenen Arm des zugehörigen Stativs getragen; ein zweiter Arm hält die Niveauröhre *b*, deren Inhalt und Durchmesser derjenigen des Messrohrs nahezu gleich ist. Die unteren verjüngten Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden.

Fig. 118.



Beim Gebrauche des Apparates stellt man das mit Reibung in seiner Klammer verschiebbare Rohr *b* so, dass seine untere Spitze etwas höher als der Hahn der Messröhre *a* zu stehen kommt, und giesst bei geöffnetem Hahn Quecksilber in dasselbe ein, bis dasselbe, in der Messröhre aufsteigend, in deren Trichter einzutreten beginnt. Den Ueberschuss derselben lässt man durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfliessen.

Handelt es sich nun darum, den Gehalt eines Gases an salpetriger Säure mittelst des Nitrometers festzustellen, so bindet man diese zunächst an concentrirte Schwefelsäure, indem man das unter A. a. 2. (S. 297) beschriebene Verfahren einschlägt. Man hebt hierauf ein bestimmtes Volumen der nitrosen Säure mit der Pipette ab und lässt diese in den Trichter des Nitrometers ausfliessen. Die Niveauröhre muss nun so tief gestellt werden, dass ihr Quecksilberspiegel ein Wenig unter den Hahn von *a* zu liegen kommt, worauf man durch vorsichtiges Drehen des Hahnes die Säure in das Messrohr einfliessen lassen kann, ohne dass Luft mitgerissen wird. In gleicher Weise spült man den Trichter zweimal mit wenig concentrirter, reiner Schwefelsäure nach. Das gesammte Säurevolumen soll höchstens 8 bis 10 ^{cbcm} betragen, jedenfalls aber muss ein Ueberschuss von starker Schwefelsäure vorhanden sein, wenn die Reaction gelingen soll. Man nimmt nun das Rohr *a* durch Oeffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gas-

entwicklung beginnt sofort unter Violettfärbung der Säure und nach 1 bis 2 Minuten langem Schütteln ist die Reaction beendet. Bisweilen, namentlich wenn man ein neues oder frisch gereinigtes Instrument anwendet, dauert es Stunden lang, bis die Säure sich klärt und der Schaum sich absetzt; meist aber geht dies in sehr kurzer Zeit vor sich und ohnehin muss man zur Temperaturausgleichung etwas Zeit lassen. Man giebt nun durch Verschiebung der Niveauröhre dem Flüssigkeitsinhalt beider Röhren Gleichgewichtslage, wobei man auf je 7 mm Säurehöhe 1 mm Quecksilberhöhe rechnet, oder aber man stellt das Quecksilber in beiden Röhren ganz gleich und subtrahirt die der Säureschicht entsprechende Quecksilberhöhe vom Barometerstande. Das Volumen des Stickoxyds lässt sich leicht auf $^1/_{20}$ cbcm ablesen; es wird dasselbe nach der am Schlusse des Buches angefügten Tabelle auf 0° und 760 mm Druck reducirt. 1 cbcm entspricht 0,001702 g. = 0,50 cbcm $N_2 O_3$.

Nach Beendigung der Ablesung stellt man *b* wieder höher, öffnet den Hahn von *a* und treibt dadurch erst das Stickoxyd und dann die Säure, welche durch Quecksilbersulfat getrübt ist. in den Trichter. Wenn das Quecksilber ebenfalls in diesen einzutreten beginnt, schliesst man den Hahn, lässt die Säure aus dessen achsialer Bohrung und verschliesst das Kautschukröhrchen wieder mit dem zugehörigen Glasstopfen. Solchergestalt ist der Apparat wieder für die Vornahme einer neuen Bestimmung gerüstet, nur muss man vorher den Hahnschlüssel so drehen, dass der Trichter weder mit dem Messrohr, noch mit der centralen Bohrung des Hahnes communicirt, weil sonst die zu untersuchende Säure in diese Bohrung eintreten würde.

Bei richtiger Ablesung fallen die mittelst des Nitrometers erhaltenen Resultate sehr genau aus. Da man jedoch mit Flüssigkeiten von verschiedenem specifischem Gewicht arbeitet, so empfiehlt Lunge, sich von der Richtigkeit der Einstellung noch besonders zu überzeugen, indem man nach der Einstellung den Hahn öffnet. Steigt dann das Niveau der Säure, so hat man zu viel Druck gehabt, hätte also in Wirklichkeit ein grösseres Volumen ablesen sollen; fällt es, so hat das Umgekehrte stattgefunden. Die Aenderung nach Oeffnung des Hahnes geht also immer nach der entgegengesetzten Richtung von der, welche eine Correction der Ablesung ergeben würde. Wenn man z. B. 15,3 abgelesen hat, die Säure aber nach Oeffnung des Hahnes auf 15,2 steigt, so würde die richtige Ablesung 15,4 gewesen sein.

b) Bestimmung durch Ueberführung in Stickstoff.

Die wiederholt vorgeschlagene Bestimmung der salpetrigen Säure durch Auffangung in concentrirter Schwefelsäure und Umsetzung der gebildeten Nitrosulfonsäure mit schwefelsaurem Ammonium [1]) oder mit Harnstoff [2]), wobei sich Stickstoffgas, beziehentlich ein Gemenge von Stickstoff und Kohlensäure entwickelt, welche im Azotometer (S. 87) zur Messung gelangen, kann nicht empfohlen werden. Nach sehr eingehenden, vielfältigen Untersuchungen, welche Herr Franklin Guitermann aus Cincinnati im Laboratorium des Verf. durchführte, ergeben diese Umsetzungsmethoden, und namentlich diejenige mit Harnstoff, durchaus unzuverlässige Resultate, offenbar weil sie von störenden Nebenreactionen begleitet sind. (Vergl. auch G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie, I, 52.)

Practische Anwendung der Salpetrigsäure-Bestimmung.

Die practische Anwendung der im Vorstehenden beschriebenen Methoden ist zur Zeit eigentlich nur beim Betriebe des Bleikammerprocesses zu erwarten. Ausgeübt scheint sie noch nirgends zu werden, ja man sucht in der vorhandenen Literatur sogar vergeblich nach allgemeinen Angaben über den Gehalt der Kammergase an salpetriger Säure. Auch die hervorragendsten und bestgeleiteten Schwefelsäurefabriken beschränken sich darauf, die Farbe der aus dem Bleikammersystem austretenden Gase zu beobachten, und stützen hierauf zum guten Theil ihr Urtheil über den Gang des Schwefelsäure-Bildungsprocesses und denjenigen des Gay-Lussac-Apparates. Allerdings ist diese Farbe eine mit grosser Sicherheit wahrnehmbare, denn bei dem beträchtlichen Abstande der Laternen blickt man durch eine Gasschicht von solcher Stärke, dass schon geringe Farbwandlungen innerhalb derselben dem Auge nicht entgehen können und so mit Ton und Tiefe der Färbung dem erfahrenen Beobachter in der That einen wichtigen Anhalt bei der Beurtheilung des Bleikammerganges zu geben vermögen.

Aber trotzdem spricht Vieles für die Einführung zeitweiliger, regelmässig wiederkehrender Bestimmung des in den Kammer-

---

[1]) W. Hasenbach, Ber. d. deutschen chem. Ges., 1874, 678.

[2]) P. Hart, Chem. Gaz., 1859, 172.

gasen vorhandenen Gehaltes an salpetriger Säure. Es ist eine bekannte Thatsache, dass der Salpetersäureverbrauch zuweilen ganz auffälligen, unerklärlichen Schwankungen unterliegt, auch dann, wenn das System anscheinend normal arbeitet und namentlich weder eine Veränderung im Gehalte der einströmenden Gase an schwefliger Säure, noch der austretenden an Sauerstoff bemerkbar wird; wollte man in solchen Fällen auch Bestimmungen der vorhandenen salpetrigen Säure vornehmen, so würde man einen neuen Factor für die Beurtheilung des Kammerganges erlangen und derartigen Unregelmässigkeiten leichter auf die Spur kommen. Auch scheint es ungenügend, sich einzig auf die Farbe der Kammergase verlassen zu wollen. Namentlich da, wo, wie beim Gay-Lussac-Thurm, die Laternen sich in den Rohrleitungen befinden, ist der Durchmesser der Gasschicht kein so grosser, dass anscheinende Farblosigkeit eine unbedingte Garantie für das absolute Fehlen von salpetriger Säure in den ausziehenden Gasen darböte, und mindestens sollte man sich hierüber durch zeitweilige Untersuchungen Gewissheit zu verschaffen suchen und die Höhe des unter verschiedenen Verhältnissen möglichen Verlustes ziffermässig feststellen.

Durch gefällige Vermittelung der Herren Hüttenmeister Bauer und Hüttenassistent Kochinke auf Muldner Hütten bei Freiberg wurden auf der dortigen Schwefelsäurefabrik wiederholt Bestimmungen von salpetriger Säure vorgenommen. Die Wegnahme der Gasproben erfolgte dicht vor dem Gay-Lussac-Apparate, die Untersuchung selbst geschah in zweierlei Weise:

1) In einen kleinen Absorptionscylinder wurden 2 ^{cbcm} $^{1}/_{10}$, beziehentlich 20 ^{cbcm} $^{1}/_{100}$ Normal-Chamäleon gebracht, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und bis zu $^{2}/_{3}$ der Cylinderhöhe verdünnt. Hierauf saugte man mittelst eines Aspirators so lange Gas durch die Flüssigkeit, bis Entfärbung eintrat. Das ausgeflossene Wasser wurde gemessen. (Vergl. A. a. 1. S. 297.) Da das erforderliche Gasvolumen ein ziemlich grosses, etwa 1,5 Liter betragendes, war, so zog man später mit gleichem Erfolge die Anwendung einer kleineren Quantität (2 bis 5 ^{cbcm}) $^{1}/_{100}$ Normal-Chamäleon vor und gelangte dadurch weit schneller zum Ziele. Die Uebereinstimmung der Resultate war eine vollkommen befriedigende.

2) Mittelst eines Aspirators von genau bekanntem, ohngefähr 1,5 Liter betragendem Inhalt saugte man ein bestimmtes Gasvolumen in mässig raschem Strome durch einen kleinen, mit

10 ^{cbcm} conc. Schwefelsäure beschickten Probircylinder, pipettirte hierauf einen Theil der Schwefelsäure, z. B. 5 ^{cbcm} heraus, und titrirte mit $^1/_{10}$ Normal-Chamäleon. (A. a. 2. S. 297.) Die Absorption war eine vollkommene und die Resultate stimmten nicht allein unter sich, sondern auch mit denen nach Methode 1 gefundenen überein. Die Absorption durch Schwefelsäure bietet die Annehmlichkeit dar, dass man den Apparat, einmal in Gang gesetzt, sich selbst überlassen und das Titriren zu beliebiger Stunde vornehmen kann.

Durch Herrn Hüttenassistent Kochinke wurden auf solche Weise in den Kammergasen der Schwefelsäurefabrik auf Muldner Hütten gefunden:

a) bei normalem Kammergange, während dessen pro Stunde 4 bis 4,5 ^{k} Salpetersäure über die Cascaden liefen,
0,073 Vol. Proc. $N_2 O_3$;

b) bei beschränktem Kammergange, gegen Ende der Campagne, unter Aufwand von 2,5 ^{k} Salpetersäure stündlich,
0,059 Vol. Proc. $N_2 O_3$.

Diese Werthe erscheinen im ersten Augenblicke sehr klein und der Vergleich von Bruchtheilprocenten hat ausserdem immer etwas Unbequemes, wenig Uebersichtliches. Deshalb möge der Vorschlag gestattet sein, den Gehalt der Kammergase immer auf 100 ^{cbm} zu beziehen und ihn in Litern oder Grammen auszudrücken. Man könnte auch noch weiter gehen und die salpetrige Säure auf Salpetersäure oder Salpeter umrechnen, wie diese thatsächlich zur Verwendung und Verausgabung gelangen.

Man hat sich dann zu vergegenwärtigen, dass entspricht:

1 Liter $N_2 O_3$ = 3,4048 g. $N_2 O_3$
4,8384 „ $N_2 O_5$
5,6448 „ $H NO_3$
7,6160 „ $Na NO_3$
11,2896 „ Salpetersäure v. 38° B.

Wenn nun bei normalem Gange in den Kammergasen
0,073 Vol. Proc. $N_2 O_3$
gefunden wurden, so beträgt dies auf 100 ^{cbm} Gase

73 Liter $N_2 O_3$ = 248,55 g. $N_2 O_3$
353,20 „ $N_2 O_5$
412,07 „ $H NO_3$
555,96 „ $Na NO_3$
824,14 „ Salpetersäure v. 38° B.

Bei solcher Ausdrucksweise bekommen die gefundenen Gehalte zweifellos mehr Greifbarkeit, als bei der Angabe nach Volumprocenten, und sicherlich müsste es von Interesse sein, das Ergebniss ganzer Reihen von Untersuchungen, vorgenommen unter den wechselnden Verhältnissen des Bleikammerbetriebs, derartig wiedergegeben zu sehen.

c) Untersalpetersäure.

Die gasförmige Untersalpetersäure wird von alkalischen Flüssigkeiten leicht aufgenommen und kann deshalb durch dieselben absorptiometrisch bestimmt werden. Der Umstand, dass sie hierbei zerfällt und gleiche Moleküle eines salpetrigsauren und eines salpetersauren Salzes bildet, kommt für diese Art der Bestimmung nicht in Betracht.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Untersalpetersäure leicht und reichlich auf. Beim Erwärmen der vollkommen gesättigten Lösung entweicht ein Theil in unzersetzter Gestalt, ein anderer zerfällt unter Bildung von Nitrosulfonsäure und Salpetersäure. Ist die Schwefelsäure in beträchtlich überwiegender Menge vorhanden, so findet letztgenannte Spaltung sogleich statt und dies wird somit bei Gasabsorptionen für analytische Zwecke immer der Fall sein. Im Uebrigen bedarf das Verhalten der Untersalpetersäure gegen Schwefelsäure von verschiedener Concentration erneuten Studiums, um so mehr, als die hierauf bezüglichen Wahrnehmungen R. Weber's von den früheren Angaben des Verfassers in mancher Hinsicht abweichen. [1])

Uebermangansaures Kalium führt die Untersalpetersäure in Salpetersäure über und kann mit Vortheil zu deren Bestimmung verwendet werden.

Im Uebrigen gilt hinsichtlich des einzuschlagenden Absorptionsverfahrens und der für dasselbe zu verwendenden Apparate alles Dasjenige, was bei der Bestimmung der salpetrigen Säure mitgetheilt worden ist.

---

[1]) Dasselbe hat inmittelst stattgefunden; vergl. G. Lunge, Dingl. pol. J., 233, 155.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf maassanalytischem Wege durch übermangansaures Kalium.

Die Bestimmung der Untersalpetersäure durch übermagansaures Kalium kann eine directe oder eine indirecte sein. Sie setzt das Vorhandensein freier Schwefelsäure voraus und erfolgt in der Weise, dass man das zu untersuchende Gas entweder ohne Weiteres durch ein gemessenes Volumen der titrirten Chamäleonlösung leitet, oder dass man die Untersalpetersäure durch concentrirte Schwefelsäure zur Absorption bringt, einen Theil der Flüssigkeit mit der Pipette abhebt und hierauf die Titrirung mit $^1/_{10}$ Normal-Chamäleon vornimmt. Hinsichtlich der Einzelheiten des Verfahrens sei auf das bei der Bestimmung der salpetrigen Säure Gesagte verwiesen.

Die Wechselwirkung zwischen Untersalpetersäure und übermangansaurem Kalium erfolgt nach der Gleichung

$$10\,NO_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 2\,H_2O = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,HNO_3.$$

1 cbcm Normal-Chamäleon = 0,046 g. = 22,31 cbcm NO_2.

B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

Bestimmung durch Ueberführung in Stickoxyd.

Eine Auflösung von Untersalpetersäure in conc. Schwefelsäure, mag sie nun als solche bestehen, oder in ein Gemenge von Nitrosulfonsäure und Salpetersäure zerfallen sein, verhält sich beim Schütteln mit Quecksilber genau so, wie die mit salpetriger Säure beladene Schwefelsäure. Sie entwickelt eine äquivalente Menge Stickoxydgas, welches sich im Lunge'schen Nitrometer zur Messung bringen lässt. (Vergl. S. 300.) 1 cbcm desselben entspricht bei 0° und 760 mm Druck

0,0020616 g. = 1,000 cbcm NO_2.

Practische Anwendung der Untersalpetersäure-Bestimmung.

Nur in wenigen Fällen tritt die Untersalpetersäure als unmittelbares Nebenproduct beim Betriebe chemischer Processe auf, wie z. B. bei der Fabrikation und insbesondere beim Bleichen der Salpetersäure. Ungleich häufiger ist sie ein Secundärproduct, entstanden durch die Oxydation des Stick-

oxydgases durch den Sauerstoff der Luft. Stickoxyd bildet sich ja bekanntlich in reichlicher Menge bei Ausführung aller durch Salpetersäure oder Königswasser bewirkten Oxydationen, wie solche in der mannichfaltigsten Weise im Grossen ausgeführt werden; es möge in dieser Hinsicht erinnert werden an die Darstellung verschiedener Nitrate und Chloride, wie z. B. des salpetersauren Wismuths, Silbers und Bleis, des Zinnchlorids, des sogenannten salpetersauren Eisens; oder an die Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon, die Fabrikation der Oxalsäure und Arsensäure u. a. m. Bei allen diesen Oxydationsprocessen, in untergeordneter Menge auch bei den meisten Nitrirungen, tritt Stickoxydgas auf, welches sich, da der Sauerstoff der Luft zumeist freien Zutritt hat, sofort in Untersalpetersäure verwandelt.

In sehr vielen Fällen verzichtet man auf die Rückgewinnung der werthvollen Untersalpetersäuredämpfe gänzlich, in anderen ist dieselbe eine mangelhafte und nirgends dürfte man sich durch Gasuntersuchungen davon überzeugen, ob und bis zu welchem Grade die Verdichtungsvorrichtungen ihre Schuldigkeit gethan haben. Sicherlich aber würde man durch derartige Untersuchungen nützliche Fingerzeige erhalten, ja vielleicht ganz willkommene Ersparnisse herbeiführen.

Auch über die Frage, ob Untersalpetersäure in einer normal arbeitenden Bleikammer aufzutreten vermöge, ist man bis in die jüngste Zeit im Unklaren gewesen und erst die Ergebnisse der vortrefflichen, erschöpfenden Untersuchungen G. Lunge's über diesen Gegenstand berechtigen zu einer Verneinung derselben. Immerhin ist die Bildung von Untersalpetersäure bei gestörtem Bleikammerbetriebe möglich, ja wahrscheinlich und nur durch die Gasanalyse wird es möglich werden, die Bedingungen zu erörtern, unter denen sie eintritt.

Die Ausführung von Untersalpetersäurebestimmungen erfolgt ganz in der bei der salpetrigen Säure (S. 304) beschriebenen Weise, natürlich unter Anwendung des auf sie bezüglichen Rechnungsmodus.

Sehr häufig wird nun der Fall eintreten, dass in einem Untersalpetersäure enthaltenden Gase neben dieser auch salpetrige Säure vorhanden ist. Die Bestimmung der salpetrigen Säure neben Untersalpetersäure setzt zunächst die Absorption beider Oxydationsstufen des Stickstoffs durch concentrirte Schwefelsäure voraus. Von der erhaltenen Lösung, deren Gesammtvolumen bekannt ist, hebt man mehrere Theile mit der

Pipette ab; den einen titrirt man mit $^1/_{10}$ Normal-Chamäleon, einen zweiten bringt man in das Nitrometer und führt darin die nitrosen Verbindungen in Stickoxyd über. (G. Lunge.)

Die Art der Berechnung ergiebt sich am besten aus einem Beispiel. Angenommen 1 cbcm der als Absorptionsmittel verwendeten Schwefelsäure hätte 8,0 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Chamäleon erfordert, so entsprechen diese $0{,}558 \cdot 8 = 4{,}466$ cbcm N_2O_3, oder, da 1 Vol. N_2O_3 2 Vol. NO liefert, 8,932 cbcm NO. Man misst auf solche Weise die vorhandene salpetrige Säure plus der Hälfte der Untersalpetersäure, deren andere Hälfte in Salpetersäure übergegangen ist. ($4\,NO_2 = N_2O_3 + N_2O_5$.)

Bei der Prüfung eines gleichen Volumens derselben Schwefelsäure im Nitrometer soll andrerseits je 1 cbcm 12,2 cbcm NO geliefert haben; es sind also $12{,}200 - 8{,}932$ cbcm $= 3{,}278$ cbcm zuviel gefunden worden und diese sind aus der in Salpetersäure übergegangenen Hälfte der Untersalpetersäure entstanden. Da nun 1 Vol. NO_2 1 Vol. NO liefert, so ergiebt diese Differenz, mit 2 multiplicirt, das Volumen Stickoxyd, welches der ursprünglich vorhandenen Untersalpetersäure entspricht, mithin

$$3{,}278 \cdot 2 = 6{,}556 \text{ cbcm}$$

und dieses wieder von der Gesammtmenge des entwickelten Stickoxydes subtrahirt, giebt das Stickoxydvolumen, welches aus der Reduction der salpetrigen Säure hervorgegangen war:

$$12{,}200 - 6{,}556 = 5{,}644 \text{ cbcm } NO.$$

Es entsprechen aber

$$5{,}644 \text{ cbcm } NO = 2{,}822 \text{ cbcm } N_2O_3$$
$$6{,}556 \text{ „ } \text{ „ } = 6{,}556 \text{ „ } NO_2$$

und nach diesem Verhältniss waren beide Verbindungen in 1 cbcm der untersuchten Schwefelsäure vorhanden. Angenommen, man hätte gerade 1 Liter Gas zur Untersuchung verwendet und dieses Gasvolumen durch 5 cbcm concentrirte Schwefelsäure gesaugt, so wären in demselben

$2{,}822 \cdot 5 = 14{,}110$ cbcm N_2O_3 entsprechend 1,411 Vol. Proc.
$6{,}556 \cdot 5 = 32{,}780$ „ NO_2 „ 3,278 „ „

enthalten gewesen.

Will man, was in vieler Hinsicht zweckmässig sein dürfte, den Gehalt eines Gases an Untersalpetersäure in ähnlicher Weise zum Ausdruck bringen, wie dies bei der salpetrigen Säure (S. 305) vorgeschlagen wurde, so hat man zu berücksichtigen, dass entspricht:

1 Liter $\cdot NO_2$ = 2,0616 g. NO_2
2,4201 „ $N_2 O_5$
2,8238 „ $H NO_3$
3,8094 „ $Na NO_3$
5,6476 „ Salpetersäure v. 38° B.

d) Stickoxyd.

Das Stickoxyd wird mit ziemlicher Lebhaftigkeit von Eisenoxydullösungen absorbirt und es können diese somit zu seiner volumetrischen Bestimmung dienen.

Eine Lösung von übermangansaurem Kalium erleidet, wenn sie vorher mit Schwefelsäure angesäuert wurde, durch das Stickoxyd Entfärbung und verwandelt dasselbe in Salpetersäure; auf dieses Verhalten, welches demjenigen der Salpetersäure und Untersalpetersäure ähnelt, lässt sich eine anderweite und zwar sehr scharfe Messung des Gases gründen.

In Berührung mit einem ausreichenden Quantum Luft, mindestens das $2^1/_2$fache des Stickoxyds betragend, wird dieses vollkommen in Untersalpetersäure verwandelt, welche durch Kalilauge zur Absorption gebracht werden kann. Die eintretende Contraction beträgt das $^3/_2$fache vom Volumen des vorhanden gewesenen Stickoxyds. Verwendet man dagegen als Absorptionsmittel concentrirte Schwefelsäure, so lässt sich hinterher die Bestimmung des Stickoxyds genau so ausführen, wie diejenige der Untersalpetersäure, indem man die Flüssigkeit mit übermangansaurem Kalium titrirt, oder im Nitrometer zur Zersetzung bringt, in welch' letzterem Falle das Stickoxyd im isolirten Zustande zur Messung gelangt.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf maassanalytischem Wege.

a) Directe Bestimmung durch übermangansaures Kalium.

Der chemische Vorgang bei der Wechselwirkung zwischen Stickoxyd und einer durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung von übermangansaurem Kalium wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$10\,NO + 6\,K\,Mn\,O_4 + 9\,H_2\,SO_4 = 3\,K_2\,SO_4 + 6\,Mn\,SO_4 + 10\,H\,NO_3 + 4\,H_2\,O.$$

Die Absorption selbst erfolgt entschieden schwieriger, als diejenige der salpetrigen Säure, jedenfalls weil das Stickoxyd sehr wenig löslich in Wasser und wässrigen Flüssigkeiten ist. Deshalb muss die Einführung des Gases in das Absorptionsmittel durch ein zu feiner Spitze ausgezogenes Rohr erfolgen und der Gasstrom soll kein zu rascher, die Flüssigkeitssäule eine hohe sein. Im Uebrigen verfährt man ganz wie bei der Bestimmung der salpetrigen Säure A. a. 1. (S. 297).

1 cbcm Normal-Chamäleon = 0,010 g. = 7,43 cbcm *NO*.

b) Indirecte Bestimmung durch übermangansaures Kalium und Eisenoxydullösung.

Man verfährt wie bei der Bestimmung der salpetrigen Säure A. b. 1. (S. 298). Die Absorption ist, wenn man den Gasstrom nicht zu rasch gehen lässt, eine vollkommene, auch kann man sicherheitshalber zwei Absorptionsgefässe vorlegen, deren Inhalt vereinigen und dann die Rücktitrirung vornehmen.

1 cbcm Normal-Chamäleon = 0,010 g. = 7,43 cbcm *NO*.

c) Bestimmung durch übermangansaures Kalium und Oxalsäure.

Das Verfahren entspricht dem bei Bestimmung der salpetrigen Säure A. c. 1. (S. 299) angegebenen.

1 cbcm Normal-Chamäleon = 0,010 g. = 7,43 cbcm *NO*.

d) Bestimmung durch Ueberführung in Untersalpetersäure, Absorption durch Schwefelsäure und Titriren.

Man stellt zwei Aspiratoren von verschiedenem Inhalte nebeneinander auf und füllt den grösseren mit Luft, den kleineren mit Wasser. Die Saugröhren beider sind durch engen Kautschukschlauch mit Schraubenquetschhahn geschlossen. Den Schlauch des kleineren Aspirators, welcher ebenfalls mit Wasser gefüllt sein muss, verbindet man mit der Gasentnahmestelle und saugt durch Abfliessenlassen des Wassers das Gas an. Indem man jenes misst, erfährt man das Volumen des abgesaugten Gases. Als Absorptionsgefäss dient ein kleiner Glascylinder, z. B. ein Probirglas, welches mit T förmigem Zuführungsrohr (Fig. 31, S. 73) versehen ist. Den einen Ansatz dieses Rohrs verbindet man mit dem kleineren, den anderen mit dem grösseren Aspirator und in

das Absorptionsgefäss bringt man ein gemessenes Volumen concentrirte Schwefelsäure. Die Abflussrohre beider Aspiratoren werden hierauf durch mit Wasser gefüllte Kautschukschläuche mit einem erhöht liegendem Wasserreservoir verbunden. Man öffnet sodann zunächst den Quetschhahn des Luftaspirators, regelt den Gasstrom und lässt, wenn dies geschehen, aus dem kleineren Aspirator das stickoxydhaltige Gasgemenge zutreten. Dieses mischt sich im ⊤Rohre mit Luft, das Stickoxyd geht in Untersalpetersäure über und diese gelangt beim Passiren der Schwefelsäure zur Absorption. Das Durchleiten des Gases muss langsam geschehen; man hat ferner für einen genügenden Ueberschuss an Luft, welche nicht gemessen zu werden braucht, Sorge zu tragen und muss Acht haben, dass, wenn die Verdrängung des Gases sich ihrem Ende naht, nicht Wasser in das Absorptionsgefäss übertritt. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich, das zu untersuchende Gas in einem gläsernen Aspirator aufzusammeln, während man für die Luft einen Aspirator aus Blech verwenden kann, der sich nie ganz mit Wasser füllen darf.

Von der vorgeschlagenen Schwefelsäure misst man einen Theil mit der Pipette ab und nimmt hierauf die Titrirung mit übermangansaurem Kalium vor. (Vergl. Untersalpetersäure A. S. 307.)

1 ^{cbcm} Normal-Chamäleon = 0,030 g. = 22,31 ^{cbcm} *NO*.

B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

a) Directe Bestimmung durch Absorption.

Man füllt eine Bunte'sche oder Hempel'sche Bürette mit dem zu untersuchenden Gase und bewirkt die Absorption des Stickoxyds durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Die eintretende Volumenverminderung giebt den Gehalt des Gasgemenges an Stickoxyd direct in Volumprocenten an.

1 ^{cbcm} = 0,001344 g. *NO*.

b) Bestimmung im Nitrometer.

Das Stickoxyd wird nach der unter A. d. beschriebenen Methode in Untersalpetersäure übergeführt und diese durch Schwefelsäure zur Absorption gebracht. Von dem bekannten Gesammtvolumen der Schwefelsäure hebt man einen Theil mit der Pipette ab und führt ihn in's Nitrometer (S. 300) ein. Man

erhält dann das im Gase vorhanden gewesene Stickoxydgas in reinem Zustande und kann sein Volumen messen.

Mannichfaltige Versuche, das Stickoxydgas in anderer Weise zu bestimmen, ergaben mehr oder minder ungenügendes Resultat. So wurde z. B. ein bestimmtes Volumen Stickoxyd in einer Hempel'schen Bürette abgemessen, sodann aus einer zweiten derartigen Bürette ein zur Oxydation mehr als ausreichendes Volumen Luft oder Sauerstoff zugefüllt, welches vorher ebenfalls genau gemessen worden war, und die gebildete Untersalpetersäure entweder durch Schütteln mit dem Sperrwasser oder in einer mit Kalilauge gefüllten Absorptionspipette entfernt. Die eintretende Contraction, mit $^2/_3$ multiplicirt, hätte dem vorhanden gewesenen Stickoxyd entsprechen müssen, doch war das Ergebniss stets ein abweichendes, wie denn auch die Constanz der erhaltenen Zahlen zu wünschen übrig liess.

Ebensowenig gelang der Versuch, das Stickoxyd mit Wasserstoff zu zersetzen. Stellte man sich in einer Gasbürette ein Gemenge von reinem Stickoxyd und reinem Wasserstoff nach bekanntem Verhältniss her und führte es durch eine erhitzte, mit Palladiumasbest gefüllte Capillare in eine Pipette über, so trat zwar eine ganz bedeutende Volumenverminderung ein, aber auch bei grossem Wasserstoffüberschuss gelang es schwierig, alles Stickoxyd zu Stickstoff zu reduciren. Ausserdem wurde, namentlich im Anfange, reichlich Ammoniak gebildet, wie die in der Pipettenkugel auftretenden Nebel dies bewiesen. Unter solchen Umständen war die Erlangung richtiger und constanter Zahlen nicht wohl möglich.

Practische Anwendung der Stickoxydbestimmung.

Wie dies S. 307 bereits besprochen worden ist, geht das Stickoxyd, welches bei den verschiedenartigen, unter Anwendung von Salpetersäure betriebenen Oxydationsprocessen als Nebenproduct abfällt, zumeist sofort in Untersalpetersäure oder in salpetrige Säure über, indem es sich des gewöhnlich vorhandenen atmosphärischen Sauerstoffs bemächtigt. Man wird deshalb verhältnissmässig selten in die Lage kommen, directe Stickoxydbestimmungen ausführen zu müssen. Nur in einem Falle können diese von entschiedener Wichtigkeit werden und zwar betrifft dieser wiederum die Schwefelsäurefabrikation.

Bekanntermaassen erleidet der Bleikammerbetrieb zuweilen

Störungen, welche einen auffällig hohen Salpetersäureverbrauch zur Folge haben, oder aber der Gay-Lussac-Thurm stellt seine Function ein, derart, dass er die nitrosen Verbindungen „fahren lässt". Man sieht dann an der Mündung des Abzugsschornsteins braunen Dampf auftreten und es kann vorkommen, dass der Schornstein braun geht, während doch die Laterne hinter dem Gay-Lussac-Thurm das abziehende Gas farblos erscheinen lässt. Man hat in solchem Falle Grund, anzunehmen, dass neben schwefliger Säure Stickoxyd entweicht und sich erst beim Austritt an die Luft höher oxydirt.

Handelt es sich darum, das aus einer Bleikammer oder dem Gay-Lussac-Thurm entweichende Stickoxydgas zu bestimmen, so wird man sich, da es sich zumeist nur um minimale Mengen handelt, am besten des unter A. d. oder B. b. beschriebenen Verfahrens bedienen. Beim Füllen des Aspirators saugt man das Gas durch eine kleine, mit concentrirter Kalilauge gefüllte Waschflasche, um schweflige Säure zu entfernen, und hat dabei nicht zu befürchten, dass durch die sehr langsam verlaufende Bildung von nitroschwefligsaurem Kalium Stickoxyd in irgendwie nennenswerther Menge mit zurückgehalten werden könnte. Nachdem das ausgeflossene Wasser und damit das Gas gemessen worden ist, treibt man letzteres, wie beschrieben, unter gleichzeitiger Zuführung von Luft, in langsamem Strome durch eine, besser durch zwei kleine Absorptionscylinder, deren jeder mit einem gewissen Volumen concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, und ermittelt die Menge der entstandenen Untersalpetersäure durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normal-Chamäleon oder durch Zersetzung im Nitrometer.

Jedenfalls muss man für eine derartige Untersuchung ein beträchtliches Gasvolumen, mindestens 3 bis 5 Liter, verwenden; in einer zweiten Gasprobe kann man auch die vorhandene schweflige Säure bestimmen.

Zweite Gruppe.

Chlor, Chlorwasserstoff, Cyan, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Fluorsilicium, Schweflige Säure, Kohlensäure.

a) Chlor.

Für die Bestimmung des Chlors in freiem, ungebundenem Zustande bestehen Methoden von ausserordentlicher Schärfe, die namentlich in das Gebiet der Maassanalyse fallen.

Die Bindung des Chlors, seine Entfernung aus einem Gasgemenge erfolgt auf das Leichteste durch alkalische Flüssigkeiten; gewöhnlich sind es die Hydroxyde, Carbonate oder Hydrocarbonate der Alkalimetalle, welche, in Lösung gebracht, als Absorptionsmittel dienen.

Da fernerhin das Chlor aus Jodmetallen die ihm äquivalente Menge Jod frei macht, sich an dessen Stelle setzend, Jod aber mit äusserster Schärfe messbar ist, so ist hiermit eine nicht minder genaue Chlorbestimmung ermöglicht. Bei Anwendung derselben dient eine Auflösung von Jodkalium zur Absorption des Chlors.

Das Chlor wird von den erwähnten Flüssigkeiten so leicht und sicher aufgenommen, dass schon die einfacheren Absorptionsapparate für seine Rückhaltung genügen. Da die Bestimmung desselben meist auf titrimetrischem Wege erfolgt, so erweist sich die Anwendung der auf S. 78, Fig. 40 abgebildeten Gefässe in diesem Falle als ganz zweckmässig.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf maassanalytischem Wege.

a) Jodometrische Bestimmung.

Wirkt Chlorgas auf eine Auflösung von Jodkalium ein, so bräunt sich diese sofort unter Abscheidung von Jod:

$$KJ + Cl = KCl + J.$$

Das abgeschiedene Jod bleibt im überschüssigen Jodkalium gelöst und kann mit äusserster Schärfe durch eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium gemessen werden, welches letztere unter seiner Einwirkung in tetrathionsaures Natrium übergeht:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_5 + 2\,NaJ.$$

Arbeitet man mit nicht zu verdünnten Flüssigkeiten, so bildet das Verschwinden der gelben Jodfärbung ein ganz scharfes Erkennungszeichen für die Beendigung der Reaction, anderenfalls kann man Stärkelösung zusetzen und das Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke als Indicator benutzen.

1) Ohne vorhergehende Absorption durch eine alkalische Flüssigkeit.

In einen hohen Absorptionscylinder oder einen Volhard'schen Kaliapparat bringt man ein gemessenes Volumen Jodkaliumlösung, verbindet das Gefäss einerseits mit der Gasentnahmestelle, andererseits mit einem Aspirator (S. 119) und saugt so viel von dem zu untersuchenden Gase durch die Flüssigkeit, dass alles freiwerdende Jod gelöst bleibt. Das abfliessende Wasser wird gemessen; sein Volumen entspricht dem Volumen des angewendeten Gases minus dem Volumen des darin enthalten gewesenen Chlors. (S. 120.) Hierauf ermittelt man die Menge des freigewordenen Jods durch Titriren mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natrium. 1 ^{cbcm} desselben entspricht 0,00355 g. = 1,11 ^{cbcm} Chlor.

2) Nach vorhergegangener Absorption durch eine alkalische Flüssigkeit.

Den unter 1. erwähnten Absorptionsapparat beschickt man mit Natronlauge, absorbirt durch diese den Chlorgehalt des Gases und führt mit Hilfe eines Theils der Flüssigkeit die jodometrische Bestimmung derart durch, dass man demselben eine hinreichende Quantität Jodkalium zufügt, sodann mit Salzsäure ansäuert und endlich das freigewordene Jod mit unterschwefligsaurem Natrium titrirt. (R. v. Wagner.)

b) Chlorometrische Bestimmung.

Die Chlorometrie umgeht die Anwendung des Jodkaliums bei der Bestimmung des Chlors und sucht dieses durch ein geeignetes Reductionsmittel direct zu messen. Arsenige Säure in alkalischer Lösung wird nämlich durch Chlor sofort in arsensaures Salz übergeführt; das Ende der Reaction, welches vom Auftreten freien Chlors begleitet sein würde, lässt sich durch Betupfung von Jodkaliumstärkepapier mit einem Tropfen der titrirten Flüssigkeit erkennen. Die Entstehung eines blauen Fleckens auf dem Papier verräth mit grösster Schärfe das Vorhandensein von freiem Chlor, oder dasjenige eines unterchlorig-

sauren Salzes. Die Flüssigkeit muss entschieden alkalisch sein, in Rücksicht auf die erwähnte Tupfprobe muss man indessen die Anwendung kaustischer und neutraler kohlensaurer Alkalien vermeiden und sich auf diejenige der Hydrocarbonate der Alkalimetalle beschränken. Der Vorgang entspricht dann folgender Gleichung:

$$As_2O_3 + 4Cl = 10\,NaHCO_3 = 2\,Na_3AsO_4 + 4\,NaCl + 5\,H_2O + 10\,CO_2.$$

Will man mit Hilfe gedachter Maassflüssigkeit den Chlorgehalt eines Gases ermitteln, so bringt man letzteren durch Natronlauge zur Absorption, indem man wie bei A. a. 2. verfährt, neutralisirt die Flüssigkeit durch eine verdünnte Säure, am besten durch Einleiten von Kohlensäuregas, und lässt hierauf aus einer Bürette so lange von dem $^1/_{10}$ arsenigsauren Natrium zufliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier keinen blauen Flecken mehr hervorbringt. 1 cbcm der Titerflüssigkeit entspricht 0,00355 g. = 1,11 cbcm *Cl*.

B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

Directe Bestimmung durch Absorption.

Man füllt eine trockene Gasbürette (S. 132) mit dem zu untersuchenden Gase, lässt Kalilauge eintreten, stellt auf gleiches Flüssigkeitsniveau ein und ermittelt die Volumenabnahme. Es setzt dieses Verfahren natürlich voraus, dass neben Chlor keine anderen durch Kalilauge absorbirbaren Gase vorhanden sind.

1 cbcm = 0,00318 g. *Cl*.

Practische Anwendung der Chlorbestimmung.

Das Chlorgas, wie es im Grossen zum Zwecke der Chlorkalkfabrikation dargestellt wird, bedarf, wenn es durch Erhitzen von Braunstein mit Salzsäure oder nach dem Weldon'schen Verfahren entwickelt wurde, keiner besonderen Gehaltsprüfung, denn es ist in diesen Fällen nahezu rein. Dagegen liefert der Deacon'sche Process ein Gasgemenge, in welchem, je nach der Function des Apparates, neben Chlorwasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, wechselnde Mengen von Chlor auftreten können, deren Bestimmung für die Beurtheilung des Processes von grösster Wichtigkeit ist.

Bei der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg bei Aachen, welche nach dem Deacon'schen Verfahren arbeitet, bedient man sich [1]) für gedachten Zweck der unter A. b. angegebenen Methode. Man aspirirt z. B. 5 Liter des zu untersuchenden Gases durch 500 ^{cbcm} Natronlauge von 5° B., wobei sowohl Chlor als Salzsäure zur Absorption gelangen, und verwendet je 100 ^{cbcm} der Flüssigkeit einestheils zur Bestimmung des wirksamen Chlors, anderentheils zu derjenigen des Gesammtchlors.

Das wirksame Chlor ermittelt man durch Titriren mit arsenigsaurem Natron, beobachtet jedoch nicht die Einhaltung des titrimetrischen Systems, sondern giebt der Maassflüssigkeit einen Wirkungswerth von 0,0025 g. *Cl* pro ^{cbcm}.

Das gesammte Chlor (Chlor + Chlorwasserstoff) bestimmt man durch Titriren mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber, von welcher 1 ^{cbcm} ebenfalls 0,0025 g. *Cl* entspricht. Wenn, wie es scheint, diese Titrirung direct erfolgt, so stehen durch Bildung von Chlorsäure Fehler zu befürchten; es ist nöthig, dass die in der Flüssigkeit enthaltene unterchlorige Säure vorher reducirt werde, und deshalb dürfte es sich empfehlen, die Bestimmung des wirksamen Chlors zuerst vorzunehmen, dieselbe Flüssigkeitsprobe hierauf anzusäuern und sie, unbekümmert um ihren Arsensäuregehalt, mit Silberlösung zu titriren.

100 ^{cbcm} Flüssigkeit entsprechen 1 Liter Gas. Es sind dann, wenn beispielsweise gebraucht wurden:

50 ^{cbcm} arsenigsaures Natrium = 50·0,0025 = 0,125 g. wirksames Chlor

100 „ salpetersaures Silber = 100·0,0025 = 0,250 „ Gesammtchlor

in 1 Liter des Gases enthalten und der Grad der Zersetzung des Salzsäuregases ergiebt sich nach der Proportion

$$0{,}250 : 0{,}125 = 100 : x$$

zu 50 Procent.

Auf solche Weise ermittelt man also zunächst das Maass der eingetretenen Zersetzung und das im Gase obwaltende Verhältniss zwischen Chlor und Chlorwasserstoff.

Will man nun aber ferner wissen, mit wieviel Volumenprocenten des einen und des anderen Gases das Gasgemenge den Deacon'schen Zersetzer verlässt, so hat man zunächst das Gewicht des gefundenen wirksamen Chlors in Cubikcentimeter um-

---

[1]) Gefällige Mittheilung des Herrn Generaldirectors R. Hasenclever.

zurechnen. 1 cbcm Cl = 0,00318 g.; somit entsprechen die gefundenen 0,125 g. Cl = 39,3 cbcm Cl pro Liter nichtabsorbirten Gases. Ferner berechnet man den Salzsäuregehalt des Gases, welcher ja gleichzeitig durch die vorgeschlagene Natronlauge zur Absorption gelangte, während die übrigen Gasbestandtheile, Sauerstoff und Stickstoff, den nichtabsorbirbaren, direct gemessenen Gasrest ausmachten. Als Salzsäure war die Hälfte des Gesammtchlors vorhanden

$$= \frac{0{,}250}{2} = 0{,}125 \text{ g. } Cl = 0{,}1285 \text{ g. } HCl.$$

1 cbcm HCl wiegt 0,00163 g., folglich entsprechen

0,1285 g. = 78,8 cbcm HCl

pro Liter nichtabsorbirten Gases. Hiernach setzte sich das Gas, wie es den Zersetzer verliess, zusammen aus:

1000,0 cbcm Sauerstoff und Stickstoff
78,8 „ Chlorwasserstoff
39,3 „ Chlor

oder in Volumenprocenten ausgedrückt:

89,44 Vol. Proc. Sauerstoff und Stickstoff
7,04 „ „ Chlorwasserstoff
3,52 „ „ Chlor.

Die Bestimmung des Gesammtchlors kann auch dazu dienen, den Chlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach Volumenprocenten zu ermitteln.

Die gefundenen 0,250 g. Gesammtchlor entsprechen 0,257 g. oder 157,6 cbcm HCl. Folglich bestand das in die Zersetzer einströmende Gas aus:

1000,0 cbcm Luft
157,6 „ Chlorwasserstoff,

was auf einen Salzsäuregehalt von 13,61 Vol. Proc. führt.

Abkürzungen in der Rechnung sind üblich und haben keinen allzu grossen Einfluss auf das Resultat. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Chlor rundet man auf 0,0032 g., dasjenige eines Cubikcentimeters Chlorwasserstoff auf 0,0016 g. ab und erspart sich endlich die Mühe, das unwirksame Chlor auf Chlorwasserstoff umzurechnen. In Anbetracht des niedrigen Atomgewichts des Wasserstoffs setzt man das Gewicht von 1 cbcm HCl gleich demjenigen von 1 cbcm Cl. Bringt man bei der Berechnung des obigen Beispiels diese Kürzungen und Abrundungen in Anwendung, so ergiebt sich der Gehalt des Gases wie folgt:

Beim Austritt aus dem Zersetzer:

$$\frac{0{,}125 \text{ g. wirks. } Cl}{0{,}0032} = 39{,}06 \text{ cbcm} = 3{,}49 \text{ Vol. Proc. } Cl \text{ (statt 3,52)}$$

$$\frac{0{,}125 \text{ g. unwirks. } Cl}{0{,}0016} = 78{,}12 \text{ cbcm} = 6{,}99 \text{ Vol. Proc. } HCl \text{ (statt 7,04).}$$

Beim Eintritt in den Zersetzer:

$$\frac{0{,}250 \text{ g. Gesammt-}Cl}{0{,}0016} = 156{,}25 \text{ cbcm} = 13{,}51 \text{ Vol. Proc. } HCl$$

(statt 13,61).

Auf die Anbringung der auf Druck und Temperatur bezüglichen Correctionen pflegt man zu verzichten, da der Fehler in der Hauptsache immer derselbe bleibt und man auch ohne dieselbe genügend vergleichbare Resultate erhält.

b) Chlorwasserstoff.

Chlorwasserstoff gehört zu den besonders absorptionsfähigen Gasen. Schon durch Wasser wird derselbe, wenn man es in genügender Menge anwendet, vollkommen aufgenommen und besonders leicht erfolgt seine Absorption durch die Auflösung der Alkalien, gleichviel ob man diese als Hydroxyde, Carbonate oder Hydrocarbonate in Anwendung bringt. Eine Auflösung von salpetersaurem Silber setzt sich mit Chlorwasserstoffgas augenblicklich unter Abscheidung von unlöslichem Chlorsilber um und auch andere Metallsalze vermögen dasselbe in gewissem Grade zu binden. Es sei z. B. erinnert an die Fähigkeit des schwefelsauren Kupfers, des chromsauren Kaliums, des Kalium-, Natrium-, Bariumsulfates u. a. m., welche Salze theils im gelösten, theils im festen Zustande, bei gewöhnlicher oder bei Glühtemperatur das Chlorwasserstoffgas zu absorbiren vermögen.[1]) Ob und inwieweit dieses Verhalten sich für die Zwecke der Analyse, z. B. bei Trennungen, verwerthen lassen wird, bleibt noch festzustellen.

Zumeist bedient man sich zur Bindung des in einem Gasgemenge enthaltenen Chlorwasserstoffs einer alkalischen Flüssigkeit, und zwar genügen schon einfache Absorptionsapparate für seine Zurückhaltung.

---

[1]) F. Stolba, Dingl. pol. J., 211, 323: C. Hensgen, Ber. d. deutschen chem. Ges., 1876, 1671 u. 1674.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

Durch Ueberführung in Chlorsilber.

Ein geeignetes Volumen des zu untersuchenden Gases wird durch eine mit reiner, insbesondere von Chlorverbindungen freier Kalilauge gefüllte Waschflasche gesaugt, die Flüssigkeit in ein Becherglas übergespült, mit Salpetersäure angesäuert und auf etwa 70° erhitzt. Man fügt hierauf unter stetem Umrühren salpetersaures Silber im Ueberschuss zu, erwärmt, unter zeitweiligem Umrühren, bis die Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat, und bewerkstelligt die Filtration durch ein kleines Filter. Das Chlorsilber wird durch Decantation ausgewaschen, wobei man sich heissen Wassers bedient, dem man im Anfange einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt hat. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag sorgfältig vom Filter abgenommen und dieser zunächst für sich eingeäschert; die Asche befeuchtet man in einem gewogenen kleinen Porzellantiegel erst mit einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft hierauf unter Zufügung mehrerer Tropfen Salzsäure, bringt das einstweilen in einem Uhrglase aufbewahrte Chlorsilber nunmehr in den Tiegel und erhitzt es langsam so weit, dass es am Rande zu schmelzen beginnt. Nach erfolgter Wägung legt man auf das Chlorsilber ein Stückchen Zink und fügt ganz verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu; nach einiger Zeit findet sich im Tiegel lockeres, schwammiges Silber, welches sich leicht entfernen lässt. Auf diese Weise reinigt man den Tiegel, ohne ihn zu beschädigen. (R. Fresenius.)

$$1\text{ g. } AgCl = 0{,}2543\text{ g.} = 155{,}51\ ^{\text{cbcm}}\ HCl.$$

B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege.

a) Directe Bestimmung durch Neutralisationsanalyse.

In einen Absorptionscylinder, welcher nach Art des Reich'schen Apparates mit einem Aspirator verbunden ist (S. 119), bringt man ein gemessenes Volumen Normalkalilauge, fügt einige Tropfen Phenolphtaleïn zu und saugt so lange von dem zu untersuchenden Gase durch die Flüssigkeit, bis der eintretende Farbenumschlag die Beendigung der Neutralisation anzeigt. Das ausgeflossene Wasserquantum wird gemessen; sein Volumen entspricht dem Volumen des nichtabsorbirbaren Theiles des Gases.

Das Verfahren setzt die Abwesenheit anderer neutralisirend wirkender oder überhaupt absorbirbarer Gase voraus. Berechnung S. 120. 1 cbcm Normalkali = 0,0365 g. = 22,32 cbcm *H Cl*.

b) Indirecte Bestimmung durch Neutralisationsanalyse.

Das Verfahren ist dasselbe wie bei B. a., doch wendet man so viel Normalkali an, dass dieses bis zum Ende des Versuchs in Ueberschuss bleibt. Diesen Ueberschuss misst man hierauf mit Normalschwefelsäure zurück. Aus der Differenz ergiebt sich das zur Neutralisation des vorhanden gewesenen Chlorwasserstoffs verbrauchte Normalkali in Cubikcentimetern.

1 cbcm Normalkali = 0,0365 g. = 22,32 cbcm *H Cl*.

c) Bestimmung durch Fällungsanalyse.

1) Ohne vorhergehende Absorption.

Zur Bestimmung des Chlorwasserstoffgases durch Fällungsanalyse bedient man sich einer Zehntel-Normalsilberlösung und legt dabei am besten das von J. Volhard [1]) angegebene Verfahren der maassanalytischen Silberbestimmung zu Grunde.

In einen Absorptionscylinder bringt man einige Tropfen Rhodanammonium oder Rhodankalium und fügt hierauf etwas Eisenalaunlösung zu. Die Flüssigkeit verdünnt man bis etwa zur halben Cylinderhöhe mit Wasser und sie muss dann noch intensiv roth erscheinen. Nun giebt man ein gewisses Volumen, etwa 10 cbcm, $^1/_{10}$ Silberlösung zu, wobei sogleich Entfärbung eintritt, die Flüssigkeit aber durch Ausscheidung von etwas sulfocyansaurem Silber schwache Trübung erleidet. Verbindet man jetzt den Messcylinder mit einem Aspirator und saugt das zu untersuchende Gas durch die Flüssigkeit, so wird dessen Salzsäuregehalt gebunden und eine äquivalente Menge Chlorsilber abgeschieden. Sowie alles salpetersaure Silber zersetzt ist, beginnt der Chlorwasserstoff auf die geringe Menge vorhandenen Rhodansilbers zu wirken und es wird Eisenrhodanid zurückgebildet, welches der Flüssigkeit eine schwache, aber deutlich erkennbare röthliche Färbung ertheilt, durch die das Ende der Reaction angezeigt wird.

1 cbcm $^1/_{10}$ Silberlösung = 0,00365 g. = 2,232 cbcm *H Cl*.

[1]) J. Volhard, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1874, 171; 1878, 482.

2) Nach vorhergegangener Absorption.

Man bewirkt die Absorption wie bei B. b. durch Kalilauge, die frei von Chlorverbindungen sein muss, aber keinen bestimmten Titer zu haben braucht, säuert mit reiner Salpetersäure an, fügt ein gemessenes Volumen $^1/_{10}$ Normalsilberlösung zu und zwar so viel, dass dieselbe im Ueberschuss vorhanden ist, und misst diesen Ueberschuss nach Zusatz von etwas Eisenalaunlösung mit titrirtem Rhodanammonium oder Rhodankalium zurück. [1])

1 cbcm $^1/_{10}$ Silberlösung = 0,00365 g. = 2,23 cbcm *HCl*.

C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

Directe Bestimmung durch Absorption.

Man füllt eine trockene Gasbürette (S. 132) mit dem zu untersuchenden Gase, lässt Kalilauge oder, wenn andere durch diese absorbirbare Gasarten vorhanden sind, auch nur Wasser eintreten, stellt auf gleiches Flüssigkeitsniveau ein und ermittelt die Volumenabnahme. 1 cbcm = 0,001635 g. *HCl*.

Practische Anwendung der Chlorwasserstoff-Bestimmung.

Die enormen Vegetationsverwüstungen, welche in den industriellen Districten Englands durch die mangelhafte Verdichtung der bei der Sodafabrication entstehenden Salzsäuredämpfe herbeigeführt wurden [2]), bedingten bereits im Jahre 1863 den Erlass eines Gesetzes (Alkaliacte) [3]), dem zufolge mindestens 95 Proc. der bei der Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure entstehenden Salzsäure condensirt werden mussten. Da dieses Gesetz jedoch keine Bestimmung über den Verdünnungsgrad der in die Luft entweichenden Salzsäuredämpfe in sich

---

[1]) Da Chlorsilber ebenfalls, wenn auch langsamer, auf die Rhodanlösung einwirkt, so räth E. Drechsel (Journ. f. pract. Chemie, N. F. 15, 191), die chlorsilberhaltige Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen, durch ein trockenes Filter zu giessen und einen gemessenen Theil des Filtrats für die Rücktitrirung zu verwenden.

[2]) Vergl. Angus Smith, Ueber die Condensation der sauren Dämpfe der Sodafabriken, A. W. Hofmann's Bericht üb. d. Entw. d. chem. Ind., 2. Heft, 495.

[3]) Weber, Verh. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbfleisses in Preussen, 1866, 111.

schloss, so erlitt es im Jahre 1874 eine Verschärfung, dahingehend, dass in 1 cbm der austretenden Gase nicht mehr als 0,454 g. Chlorwasserstoff = 0,0277 Vol. Proc. enthalten sein durften. Durch diese Neuerung ist man der Nothwendigkeit überhoben worden, Geschwindigkeit und Volumen des Gasstromes vor und hinter den Condensatoren zu messen, was früher mit Hilfe eines ursprünglich von Peclet erfundenen und von Alfred E. Fletcher wiedereingeführten Instrumentes geschah. [1])

Zur Messung und Absaugung des zu untersuchenden Gasgemenges bedient man sich des S. 105, Fig. 54 abgebildeten trockenen Gaszählers. Die Absorption erfolgt durch eine Auflösung von salpetersaurem Silber und Rücktitriren des gelöst gebliebenen Silberüberschusses. Rud. Messel [2]) weist bezüglich dieser Prüfungsmethode darauf hin, dass die Gegenwart von schwefliger Säure in dem untersuchten Gase von Einfluss auf den Ausfall des Resultates sei, wenn man sich beim Titriren der Mohr'schen Methode bediene, bei welcher chromsaures Kalium als Indicator verwendet wird, und empfiehlt an deren Stelle die Gay-Lussac'sche Chlorbestimmungsmethode, welche jedoch inmittelst durch das in diesem Falle vortheilhaftere Volhard'sche Verfahren ersetzt worden ist.

Gase von relativ geringem Salzsäuregehalt sehen wir fast bei allen Glüh- und Schmelzprocessen entstehen, bei welchen Chloride in Anwendung kommen. Der zur Salzsäurebildung erforderliche Wasserstoff ist in Gestalt von Wasserdampf fast immer vorhanden und die Gegenwart von zerlegbaren Sulfaten oder diejenige von Kieselsäure vermag die Umsetzung nur zu begünstigen. [3]) Das Auftreten von Salzsäuregas bei chlorirenden Röstungen ist deshalb eine ganz gewöhnliche Erscheinung, ja selbst in Hochofengasen [4]) und in den Verbrennungsproducten Kochsalz enthaltender Steinkohlen [5]) hat man Chlorwasserstoff nachgewiesen. Beweise dafür, dass derartig salzsäurearme Gase von vegetations- oder gesundheitsschädlicher Wirkung seien, sind bis jetzt nicht oder doch in sicherlich an-

---

[1]) Karmarsch, Nachträge zu Prechtl's techn. Encyclopädie, Art. Soda.

[2]) R. Messel, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1873, 183.

[3]) Carl Friedr. Plattner, Die metallurg. Röstprocesse, 257.

[4]) Chr. Meinecke, Dingl. pol. J., 217, 217.

[5]) Angus Smith in A. W. Hofmann's Bericht üb. d. Entw. d. chem. Ind., 2. Heft, 495.

fechtbarer Weise erbracht worden, aber die Gefahr, in Rauchschädenklagen verwickelt zu werden, schwebt wie ein Damoclesschwert über jedem industriellen Etablissement und die nächste Folge dieser ist die Erörterung des Sachverhaltes durch Untersuchung der Gase und der atmosphärischen Niederschläge. Selbstverständlich wird man in Fällen, wie die angedeuteten es sind, sehr grosse Gasquanten, bis zu Hunderten von Litern, zur Untersuchung verwenden müssen und dabei deren Salzsäuregehalt durch Kalilauge oder auch direct durch titrirte Silberlösung zur Absorption bringen, um ihn hinterher maassanalytisch zu bestimmen. Die Anwendung von Silberlösung empfiehlt sich namentlich in allen den Fällen, wo noch andere, durch Kalilauge absorbirbare Gasarten, wie Kohlensäure oder schweflige Säure, vorhanden sind. Leicht und einfach gestaltet sich die Bestimmung des Chlorwasserstoffs nach einer der oben angegebenen Methoden, in reichen Gasen, wie z. B. in den Heerd- und Pfannengasen der Sulfatöfen und in den Gasen der Hargreaves'schen und Deacon'schen Zersetzungsapparate. (Vergl. auch Chlor, S. 317.)

c) Cyan. d) Cyanwasserstoff.

Cyan sowohl, wie Cyanwasserstoff, werden auf das Leichteste von Kalilauge absorbirt und in beiden Fällen entsteht Cyankalium, dessen quantitative Bestimmung keine Schwierigkeiten darbietet. Während aber Cyanwasserstoff vollkommen in Cyankalium übergeführt wird, ist dies beim Cyan nur zur Hälfte der Fall; die andere Hälfte verwandelt sich in cyansaures Kalium und für dieses, wie für die wenig beständige Cyansäure überhaupt, besitzen wir noch keine genügend einfachen Bestimmungsmethoden. Solange diese fehlen, ist zwar die Bestimmung jeder einzelnen dieser Verbindungen, nicht aber diejenige beider nebeneinander möglich; letzteres ist jedoch insofern ohne Belang, als das gleichzeitige Auftreten beider Gase bei technischen Processen wohl noch nie beobachtet worden ist, die qualitative Untersuchung aber darüber entscheidet, ob man es mit Cyan oder mit Cyanwasserstoff zu thun hat. In beiden Fällen erfolgen Absorption und Bestimmung in derselben Weise und nur der Rechnungsmodus ist ein verschiedener, wie aus nachstehenden Gleichungen erhellt:

$$2\,CN + 2\,KOH = KCN + KCNO + H_2O$$
$$HCN + KOH = KCN + H_2O.$$

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

Durch Ueberführung in Cyansilber.

Ein geeignetes Volumen des zu untersuchenden Gases saugt man in mässig raschem Strom durch einen mit concentrirter Kalilauge gefüllten Absorptionscylinder. Durch Messen des aus dem Aspirator ausgeflossenen Wassers erfährt man das Volumen der nichtabsorbirbaren Gasbestandtheile; sind, wie das häufig der Fall sein wird, neben Cyan oder Cyanwasserstoff auch noch andere Gase vorhanden, welche von Kalilauge aufgenommen werden, so bestimmt man die durch letztere herbeigeführte Gesammtcontraction unter Anwendung einer besonderen Gasprobe in einer Gasbürette. Aus beiden Messungen lässt sich dann das Volumen des zur Untersuchung verwendeten Gases leicht berechnen.

Nach beendigter Operation spült man die im Absorptionscylinder befindliche Flüssigkeit in ein Becherglas und fügt zu derselben eine zur Ausfällung der Cyanverbindungen mehr als ausreichende Quantität salpetersauren Silberoxyds. Unter öfterem Umrühren digerirt man längere Zeit in gelinder Wärme und fügt dann allmählig reine verdünnte Salpetersäure zu, bis diese schwach vorwaltet. Hierbei geht der anfänglich dunkelfarbige Niederschlag in rein weisses Cyansilber über, während sich etwa vorhandene, aus Cyan entstandene Cyansäure durch das Auftreten eines stechenden Geruchs bemerkbar macht. Sobald der Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hat, bringt man ihn auf ein nicht zu grosses Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser vollkommen aus und führt ihn nach dem Verbrennen des Filters durch fortgesetztes Glühen in einem Porzellantiegel in metallisches Silber über.

$$1 \text{ g. } Ag = 0{,}4815 \text{ g.} = 413{,}37 \text{ cbcm } CN.$$
$$1 \text{ g. } Ag = 0{,}2500 \text{ g.} = 206{,}68 \text{ cbcm } HCN.$$

B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege.

Man verfährt genau, wie bei A. angegeben, fügt aber nach beendeter Absorption zu der alkalischen Flüssigkeit ein hinreichendes und genau gemessenes Volumen $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung. Nach hinlänglicher Digestion säuert man mit Salpetersäure an, erwärmt noch einige Zeit, fügt Eisenalaunlösung zu

und misst den Ueberschuss an gelöstem Silbersalz nach Volhard's Verfahren mit einer titrirten Lösung von Rhodanammonium zurück. Aus der Differenz ergiebt sich die zur Ausfällung der vorhandenen Cyanverbindungen erforderlich gewesene Menge Silberlösung.

1 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung = 0,0052 g. = 4,46 cbcm *CN*.
1 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung = 0,0027 g. = 2,23 cbcm *HCN*.

C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

Directe Bestimmung durch Absorption.

Eine trockene Gasbürette (S. 132) füllt man mit dem zu untersuchenden Gase, lässt Kalilauge eintreten, bewerkstelligt die Absorption und stellt auf gleiches Flüssigkeitsniveau ein. Die stattfindende Volumenabnahme entspricht, falls nicht noch andere absorbirbare Gasarten vorhanden waren, dem Gehalte des Gases an Cyan oder Cyanwasserstoff.

1 cbcm = 0,001165 g. *CN*.
1 cbcm = 0,001209 g. *HCN*.

Practische Anwendung der Cyan- und Cyanwasserstoff-Bestimmung.

Unsere Kenntniss vom Auftreten des Cyans und seiner gasförmigen Verbindungen in den beim Betriebe technischer Processe entstehenden Gasgemengen ist eine ziemlich mangelhafte. Die Ursache hiervon ist wohl namentlich darin zu suchen, dass jene Körper nur in vereinzelten Fällen und auch dann gewöhnlich in untergeordneter Menge gebildet werden. Doch beobachten wir, dass die Entstehung von Cyanverbindungen bei gewissen Processen regelmässig wiederkehrt; sie tritt insbesondere dann ein, wenn Stickstoff in hoher Temperatur und bei Gegenwart eines Alkalis auf Kohlenstoff einwirkt. Natürlich wird unter solchen Verhältnissen das Cyan zumeist eine Bindung erleiden, es wird in Cyanmetall, z. B. Cyankalium oder Cyannatrium, übergehen, welches sich dann den etwa entweichenden gasförmigen Stoffen in Staubgestalt beimischen kann und, wenn es sich um seine Bestimmung handelt, durch Filtration (S. 43) abgeschieden werden muss.

Beim Hochofenbetriebe ist die Bildung von Cyankalium

häufig beobachtet und namentlich von Bunsen und Playfair [1]) studirt worden. Dieselben nahmen an dem mit rohen Steinkohlen betriebenen Hochofen zu Alfreton in England eine so reichliche Cyankaliumbildung wahr, dass das vom Gasstrom mitgerissene Salz die Ableitungsröhren in kurzer Zeit füllte, und ihre Untersuchungen führten sie zu dem Schluss, dass der Stickstoff des Gebläsewindes sich direct mit dem Kohlenstoff des Brennmaterials zu Cyan und dieses wieder sich mit dem reducirten Kalium zu Cyankalium verbunden haben müsse. Auch das häufige Auftreten der bekannten kupferrothen Würfel von Cyanstickstofftitan im Hochofen ist ein Beweis dafür, dass dessen Betrieb Umstände in sich schliesst, welche der Bildung von Cyanverbindungen günstig sind.

Von ganz besonderem Interesse ist aber die Thatsache, dass Bunsen und Playfair in den Gasen des Hochofens von Alfreton auch Cyan im freien Zustande auffanden, mehrmals nur in Spuren, einmal in der bedeutenden Menge von 1,34 Proc. Das Gas zeigte dann auch, nachdem es von mechanisch mit fortgerissenen festen Theilen völlig befreit worden war, unverkennbar den stechenden Geruch des Cyans.

Auch in Kokshochöfen ist Cyankaliumbildung häufig beobachtet worden, während von verschiedenen Forschern vergeblich nach freiem Cyan gesucht wurde. Erwähnt sei nur noch die Angabe von Peters [2]), der zufolge sich aus der violetten stark rauchenden Flamme westphälischer Kokshochöfen ein weisser Beschlag von Cyankalium absetzte. Vielleicht ist in diesem Falle die Flammenfärbung nicht allein der Kaliumreaction, sondern auch dem Vorhandensein von freiem, zur Verbrennung gelangendem Cyan zuzuschreiben.

Ob in den Gasen der Rohsodaöfen Cyan aufzutreten vermag, ist nachzuweisen wohl noch nie versucht worden. Versuche hierüber wären insofern wünschenswerth, als die Rohsoda fast immer einen Gehalt an Cyannatrium besitzt und der chemische Process, der ihrer Bildung zu Grunde liegt, durchaus noch nicht genügend klargelegt ist.

Die Destillationsproducte der Steinkohle enthalten jederzeit Cyanverbindungen, deren Menge im Wesentlichen ab-

---

[1]) Bunsen u. Playfair, Report of the British Association, 1846, 170; Percy-Wedding, Metallurgie, II, 2. Abth. 258.

[2]) Peters, Berg- und Hüttenmänn. Ztg., 1858, 243.

hängig sein wird vom Stickstoffgehalte der Kohle und der Temperatur, bei welcher die Destillation vorgenommen wurde. Wir finden dieselben demgemäss nicht allein im Leuchtgase, sondern sie können auch in Generatorgasen und in den Gasen der Koksöfen auftreten. Cyan in freiem Zustande ist in derartigen Destillationsproducten wohl noch nie nachgewiesen worden, da demselben genügende Gelegenheit gegeben ist, Verbindungen einzugehen, und so sehen wir denn namentlich Cyanwasserstoff, Cyanammonium und sulfocyansaures Ammonium entstehen, die sämmtlich durch Kalilauge zur Absorption gebracht und durch Zusatz von Silberlösung in einen unlöslichen Niederschlag übergeführt werden können, der beim Glühen eine dem vorhanden gewesenen Cyangehalt äquivalente Menge metallisches Silber liefert. Da jedoch das Leuchtgas, insbesondere das nicht vollkommen gereinigte, einen Gehalt an Schwefelwasserstoff besitzt, so wird auch dieser mit zurückgehalten und auf dem gedachten Wege in Schwefelsilber übergeführt. Man kann somit bei Befolgung des unter A. angegebenen Verfahrens ein Gemenge von Cyansilber, Rhodansilber und Schwefelsilber erhalten, dessen Weiterbehandlung in der Weise zu erfolgen hat, dass man es nach dem Auswaschen und Trocknen mit einem Gemenge von gleichen Theilen von salpetersaurem Kalium und kohlensaurem Natrium in entsprechendem Ueberschuss (etwa 1 : 4) unter Beobachtung der bekannten analytischen Regeln sehr allmählig zum Glühen erhitzt, die erkaltete Masse mit heissem Wasser auswäscht und das zurückbleibende metallische Silber zur Wägung bringt. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, verdampft im Wasserbade zur Trockne, um die vorhandenen Nitrate zu zerlegen, nimmt den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser auf und fällt die Lösung in der Siedhitze durch Chlorbarium. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Bariums berechnet man den vorhanden gewesenen Schwefel und zieht sodann die demselben entsprechende Silbermenge vom gefundenen Gesammtgewichte des Silbers ab. Der Rest entspricht dem mit Cyan verbunden gewesenen Silber und kann auf Cyanwasserstoff oder auch auf Cyan umgerechnet werden.

Diese Methode dürfte zwar für viele Fälle genügen, ist aber nicht ganz genau, weil bei Anwendung derselben etwa vorhandenes Rhodansilber als Schwefelsilber mit in Abzug gebracht wird, der Cyangehalt also zu niedrig ausfällt. Dagegen erhält man ein richtiges Ergebniss, wenn man den Gesammtniederschlag auf

ein gewogenes Filter bringt und ihn nach dem Auswaschen bei 100° trocknet. Von dem Gewichte desselben hat man sodann einestheils das Gewicht des gefundenen Silbers, anderentheils dasjenige des aus dem schwefelsauren Barium berechneten Schwefels abzuziehen, worauf die Differenz dem Cyangehalte entspricht.

Die Bestimmung des Cyanwasserstoffs in blausäurehaltigen Gasgemischen hat nach dem Vorhergehenden keine besonderen Schwierigkeiten. Von anderen gasförmigen Cyanverbindungen, die in der Technik auftreten können, ist noch das Chlorcyan zu erwähnen. Dasselbe bildet sich zuweilen bei der Ueberführung des gelben Blutlaugensalzes in rothes unter Anwendung von Chlor, jedenfalls aber nur ausnahmsweise, und man dürfte wohl nie in die Lage kommen, dasselbe quantitativ bestimmen zu müssen.

e) Schwefelwasserstoff.

Die Fähigkeit des Schwefelwasserstoffs, sich mit vielen Metalloxyden, Hydroxyden und Salzen unter Bildung von Schwefelmetall umzusetzen, lässt sich in mehrfacher Weise zur Bestimmung desselben benutzen. Die Lösungen der Alkalien absorbiren ihn leicht und vollständig, aber auch mehrere Schwermetallsalze, insbesondere schwefelsaures Kupfer und salpetersaures Silber sind geeignete Absorptionsmittel und finden namentlich da Anwendung, wo das gleichzeitige Vorhandensein anderer durch alkalische Flüssigkeiten absorbirbarer Gase die Benutzung von Alkalien minder empfehlenswerth erscheinen lässt.

Gewisse oxydirende Agentien, z. B. die Lösungen der Eisenoxydsalze, der Uebermangansäure und diejenige des Jods, in gewissem Grade auch Mangan- und Bleisuperoxyd, welche letztere in festem Zustande zur Verwendung gelangen, wirken auf Schwefelwasserstoff derart ein, dass sie dessen Wasserstoffgehalt zu Wasser oxydiren, den Schwefel aber frei machen. Die Wirksamkeit der Eisenoxydlösungen ist eine zu langsame und bietet deshalb ungenügende Sicherheit dar; von den übrigen Oxydationsagentien empfiehlt sich am meisten das Jod, welches, unter richtigen Verhältnissen angewendet, eine höchst scharfe Bestimmung des Schwefelwasserstoffs zulässt.

Endlich gestattet die Brennbarkeit des Schwefelwasserstoffs dessen Ueberführung in leicht bestimmbare Producte.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

a) Durch Ueberführung in Schwefelkupfer.

1) Durch Kupfervitriolbimsstein.

R. Fresenius [1]) hat sich zur Absorption kleinerer Mengen Schwefelwasserstoff behufs deren gewichtsanalytischer Bestimmung mit Erfolg des Kupfervitriolbimssteins bedient. Man erhält denselben in folgender Weise: 60 g. Bimsstein übergiesst man in einer Porzellanschaale mit der heissen concentrirten Lösung von 30 bis 35 g. Kupfervitriol, bringt die Masse unter stetem Umrühren zur Trockne, setzt die Schale sodann in ein Luft- oder Oelbad, dessen Temperatur zwischen 150 und 160° erhalten wird, und lässt sie etwa 4 Stunden darin. Den Bimsstein wendet man in erbsengrossen Stückchen an, die angegebene Temperatur muss annähernd eingehalten werden, wenn die Absorptionsfähigkeit des Präparates eine genügende sein soll.

Will man einem Gasgemenge den Gehalt an Schwefelwasserstoff entziehen und dessen Menge durch die Gewichtszunahme bestimmen, welche der angewendete Kupfervitriolbimsstein erleidet, so ist vor Allem vorgängige, sorgfältige Trocknung durch Chlorcalcium nöthig. Das getrocknete Gas leitet man durch eine, besser durch zwei U-Röhren, welche zu $^5/_6$ mit Kupfervitriolbimsstein, zu $^1/_6$, und zwar am Ausgangsende, mit Chlorcalcium gefüllt und gewogen worden sind. Ein Rohr, welches etwa 14 g. Kupfervitriolbimsstein enthält, vermag ohngefähr 0,2 g. = 130 ^{cbcm} Schwefelwasserstoff aufzunehmen. Die absorbirte Menge ergiebt sich aus der Gewichtszunahme. Namentlich mit Vortheil anwendbar bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlensäure oder schwefliger Säure. 1 g. Gewichtszunahme = 656,51 ^{cbcm} H_2S.

2) Durch Kupfervitriollösung.

Mittelst eines Aspirators saugt man das zu untersuchende Gas durch zwei Absorptionscylinder, welche mit concentrirter Kupfervitriollösung, die man mit etwas Schwefelsäure angesäuert hatte, beschickt worden sind. Das ausgeflossene Wasser wird gemessen, der Gasstrom aber so geregelt, dass in dem zweiten

---

[1]) R. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 10, 75; Anleit. z. quant. chem. Analyse, 6. Aufl., I, 505.

Absorptionsgefäss keine oder nur eine geringe Ausscheidung von Schwefelkupfer stattfindet. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags verbrennt man das Filter und führt das Schwefelkupfer unter Zusatz von etwas Schwefel durch heftiges Glühen im Wasserstoffstrome in Kupfersulfür über.

$$1 \text{ g. } Cu_2S = 0{,}4282 \text{ g.} = 281{,}11 \text{ cbcm } H_2S.$$

b) Durch Ueberführung in Schwefelsilber.

Man verfährt wie bei A. a. 2., wendet aber als Absorptionsmittel eine Auflösung von salpetersaurem Silber an. Das erhaltene Schwefelsilber, welches sich leicht absetzt, bringt man auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht aus und trocknet bei 100° bis zu constantem Gewicht. Statt dessen kann man den Niederschlag auch auf einem ungewogenen Filter sammeln, dieses nach dem Trocknen verbrennen und das Schwefelsilber durch Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Silber überführen.

$$1 \text{ g. } Ag_2S = 0{,}1371 \text{ g.} = 90{,}01 \text{ cbcm } H_2S$$
$$1 \text{ g. } Ag = 0{,}1574 \text{ g.} = 103{,}33 \text{ cbcm } H_2S.$$

B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege.

a) Bestimmung durch Jod in alkalischer Lösung.

Wirken Jod und Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung zusammen, so gelangt Schwefel als weisse milchige Trübung zur Ausscheidung und es wird Jodwasserstoff gebildet nach der Gleichung

$$H_2S + 2J = 2HJ + S.$$

Wendet man zu besserer Verfolgung der Reaction einen Zusatz von Stärkelösung an, so zeigt sich gegen Ende, an Stelle der blauen, eine eigenthümlich rothe Färbung, welche nur allmählig verschwindet und die auf einen Nebenvorgang deutet, über den noch keine genügende Klarheit herrscht. Es ist diese Erscheinung bereits von Fr. Mohr [1]) beobachtet worden, welcher auch gefunden hat, dass man in neutraler, wässriger Lösung zu unzuverlässigen Resultaten gelangt, während die Methode vollkommene Schärfe gewinnt, sobald man der Flüssigkeit eine ansehnliche Menge kohlensaures Ammonium zufügt. Angestellte Versuche

[1]) Fr. Mohr, Lehrb. d. chem analyt. Titrirmethode, 4. Aufl., 306.

haben diese Angabe bestätigt, jedoch nur in dem Falle beträchtlicher Verdünnung. Lässt man Jodlösung zu einer einigermaassen concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammonium fliessen, die mit Stärke versetzt war, so können ganz erhebliche Mengen verbraucht werden, bevor die blaue Färbung auftritt. Dagegen färbt sich eine kaltgesättigte Lösung von saurem kohlensaurem Natrium bei Gegenwart von Stärke auf Zusatz eines einzigen Tropfens Jodlösung tief und dauernd blau und eignet sich deshalb für den vorliegenden Zweck am besten, um so mehr als innerhalb derselben die Umsetzung zwischen Jod und Schwefelwasserstoff ebenfalls mit grösster Schärfe verläuft.

1) Ohne vorhergehende Absorption.

Einen hohen Absorptionscylinder füllt man zu etwa $^2/_3$ mit einer mässig starken Auflösung von Natriumhydrocarbonat, fügt ein genau gemessenes Volumen $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung, sowie etwas Stärkelösung zu und saugt mittelst eines Aspirators so lange von dem zu untersuchenden Gase durch die Flüssigkeit, bis eben Entfärbung einzutreten beginnt. Das ausgeflossene Wasser wird gemessen; sein Volumen entspricht demjenigen des nichtabsorbirbaren Gastheils (S. 118). Für Untersuchungen von annähernder Richtigkeit kann man sich in gleicher Weise des Lunge'schen minimetrischen Apparates bedienen (S. 122 u. 237).

$$1\ ^{cbcm}\ ^1/_{10}\ \text{Jodlösung} = 0{,}0017\ \text{g.} = 1{,}11\ ^{cbcm}\ H_2S.$$

2) Nach vorhergegangener Absorption.

Man verbindet einen Aspirator, am besten einen solchen von bekanntem Wasserinhalt, mit zwei Volhard'schen Kaliapparaten, bringt in jeden derselben ein bestimmtes Volumen $^1/_{10}$ Jodlösung, welches man so bemisst, dass es keinesfalls aufgebraucht wird, fügt eine genügende Quantität Natriumhydrocarbonat zu und setzt den Aspirator in Wirksamkeit. Einmal eingeleitet, kann der Versuch sich überlassen werden. Nachdem ein bekanntes Gasvolumen durch die Flüssigkeit gegangen ist, titrirt man den Inhalt beider Kaliapparate mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem oder arsenigsaurem Natrium zurück; aus der Differenz ergiebt sich die Menge Jodlösung, welche zur Zersetzung des vorhandenen Schwefelwasserstoffs verbraucht worden war.

$$1\ ^{cbcm}\ ^1/_{10}\ \text{Jodlösung} = 0{,}0017\ \text{g.} = 1{,}11\ ^{cbcm}\ H_2S.$$

b) Indirecte Bestimmung durch Silberlösung.

Das Verfahren entspricht dem unter A. b. beschriebenen, doch verwendet man als Absorptionsmittel ein gemessenes Volumen $^1/_{10}$ Silberlösung und zwar so viel, dass dasselbe bis zum Ende der Operation im Ueberschuss bleibt. Nach beendeter Absorption verdünnt man die Flüssigkeit sammt dem darin befindlichen Niederschlage auf ein bestimmtes Volumen, giesst sie hierauf durch ein trockenes Filter und titrirt in einem mit der Pipette herausgehobenen, genau gemessenen Theil des Filtrats den Silberüberschuss mit Rhodanammonium nach Volhard's Vorschrift zurück (S. 322).

$1\ ^{cbcm}\ ^1/_{10}$ Normal-Silberlösung $= 0{,}0017$ g. $= 1{,}11\ ^{cbcm}\ H_2S$.

C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

Directe Bestimmung durch Absorption.

Man bringt ein bestimmtes Gasvolumen in einer trockenen Gasbürette (S. 132) zur Absperrung und entfernt den darin enthaltenen Schwefelwasserstoff durch Kalilauge oder schwach saure Kupfervitriollösung, worauf die eintretende Volumenverminderung den Gehalt des Gases an Schwefelwasserstoff direct ergiebt.

$1\ ^{cbcm} = 0{,}001523$ g. H_2S.

D. Bestimmung durch Verbrennung.

S. practische Anwendung der Schwefelwasserstoffbestimmung.

Practische Anwendung der Schwefelwasserstoff-Bestimmung.

Seit einer Reihe von Jahren arbeitet die Grossindustrie in umfänglichem Maassstabe mit dem unangenehmen und giftigen Schwefelwasserstoffgas und zwar wird dasselbe namentlich, nach dem Vorgange der K. S. Hüttenwerke bei Freiberg, zur Reinigung der Schwefelsäure von Arsen verwendet.[1]) Die Bereitungsweise ist hierbei im Wesentlichen dieselbe, deren man sich in chemischen Laboratorien bedient, nur dürfte das dazu verwendete Schwefeleisen durchaus nicht immer reines Monosulfid und das erhaltene Gas somit häufig ein mit Wasserstoffgas verunreinigtes sein. Eine in wenigen Minuten ausgeführte absorptio-

[1]) Friedr. Bode, Dingl. pol. J., 213, 25; Wagner's J. B., 1874, 259.

metrische Untersuchung desselben (C.) würde Aufklärung über seine Beschaffenheit und über diejenige des zur Entwicklung verwendeten Schwefeleisens (Rohsteins) geben.

Die neue, interessante Methode, welche Max Schaffner und Wilh. Helbig für die Aufarbeitung der Sodarückstände angegeben haben [1]), liefert ebenfalls als Zwischenproduct Schwefelwasserstoffgas, welches, indem man es zu $^1/_3$ verbrennt und, mit der entstandenen schwefligen Säure gemischt, mit einer Chlorcalciumlösung in Contact bringt, in Schwefel übergeführt wird. Seiner Erzeugungsweise gemäss muss dieses Schwefelwasserstoffgas rein sein und bedarf deshalb nicht der Untersuchung; wohl aber könnte es nöthig werden, die Function des Zersetzungsthurmes durch Analyse der austretenden Gase zu controliren. In verdünntem Zustande vermögen Schwefelwasserstoff und schweflige Säure sehr lange neben einander zu bestehen und nur beim Zusammentreffen mit einem beträchtlichen Wasserüberschuss, leichter und vollständiger bei Gegenwart von Chlorcalcium, setzen sie sich gegenseitig um, wobei im ersten Falle Schwefel und Pentathionsäure, im zweiten nur Schwefel entstehen. Derartige dünne Gemische entstehen u. A. auch bei der Einwirkung von Röstgasen oder derjenigen der Gase der Ultramarinfabriken auf alkalische Schwefelmetalle, wie man sich deren zur Beseitigung der schwefligen Säure bedient hat. Eine Lösung von Schwefelnatrium oder Schwefelbarium nimmt zwar die in solchen Gasen enthaltene schweflige Säure mit ziemlicher Lebhaftigkeit auf, aber ein Theil derselben entweicht doch unabsorbirt und zwar zusammen mit etwas freigewordenem Schwefelwasserstoff, ohne dass beide auf einander einwirken. Die Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben schwefliger Säure hat namentlich in so verdünnten Gasen ihre grossen Schwierigkeiten und liess sich erfahrungsgemäss bis jetzt nur dadurch herbeiführen, dass man den Schwefelwasserstoff durch Kupfervitriolbimsstein zur Absorption brachte (A. a. 1.), die Menge der verbliebenen schwefligen Säure aber nach dem unten angegebenen Verfahren titrimetrisch feststellte. Bei der Untersuchung von concentrirteren Gemengen beider Gase würde man vielleicht die von Schaffner und Helbig beobachtete vermittelnde Wirkung einer concentrirten Chlorcalciumlösung verwerthen können, der zufolge sich Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, unter voll-

[1]) Max Schaffner und Wilh. Helbig, Chemische Industrie, 1879, 3.

kommener Abscheidung ihres Schwefelgehaltes in elementarer Gestalt, umsetzen nach der Gleichung:

$$2\,H_2\,S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2\,O.$$

Den abgeschiedenen Schwefel müsste man zur Wägung bringen, den verbliebenen Ueberschuss an dem einen oder dem anderen der beiden Gase würde man maassanalytisch bestimmen können. Versuche hierüber müssen jedoch erst noch vorgenommen werden. [1])

Handelt es sich um die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in kohlensäurehaltigen Gasen, so kann man ebensowohl die Kupfervitriolbimsstein-Methode, oder aber eine der unter A. a. 2., A. b., B. b. mitgetheilten Verfahrungsweisen anwenden. Die Methoden B. a. 1. u. 2. sind ebenfalls zulässig, setzen aber voraus, dass das Natriumhydrocarbonat vollkommen mit Kohlensäure gesättigt sei.

In minimaler Menge sehen wir den Schwefelwasserstoff überaus häufig auftreten. Namentlich ist die Zersetzung schwefelhaltiger organischer Gebilde, mag dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur durch Fäulniss, oder in höherer, auf dem Wege der trockenen Destillation, erfolgen, regelmässig von Schwefelwasserstoffbildung begleitet. Demgemäss treffen wir diese Verbindung an in den übelriechenden Gasgemischen, die sich in Cloaken, Latrinen, Abtritten, Grüften und Gräbern sammeln, sie erzeugt sich beim Betriebe der Gewerbe, die sich mit der Verarbeitung von Thierstoffen befassen, also z. B. der Gerberei, der Leimsiederei, der Poudrette- und Düngerfabrication, wir finden sie überhaupt in allen Fäulnissgasen, selbstverständlich auch in denjenigen, welche die Natur im grossen Maassstabe liefert und die z. B. in den Wettern der galizischen Schwefelgruben, insbesondere in Swoszowice, vertreten sind.

Unter höheren Temperaturgraden findet die Bildung von Schwefelwasserstoff statt bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefelmetalle, bei der Fabrication des Schwefelkohlenstoffs unter Anwendung von feuchter oder wasserstoffhaltiger Holzkohle, bei der Bereitung des Leuchtgases u. a. m.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Leuchtgase ist von hoher practischer Bedeutung und es existirt für dieselbe eine grosse Anzahl von Methoden. Allerdings handelt es

---

[1]) Vergl. die inmittelst erschienene Abhandlung von Joh. Stingl und Th. Morawski, Journ. f. pract. Chemie, N. F. 20, 76.

sich in diesem Falle nicht um die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs allein, sondern um diejenige des vorhandenen Schwefels überhaupt, welcher letztere noch in Gestalt anderer Verbindungen, besonders als Schwefelkohlenstoff, wahrscheinlich auch als Kohlenoxysulfid, vorhanden zu sein pflegt. Es haben diese Verbindungen an sich schon unangenehme Eigenschaften, um derenwillen sie entfernt werden müssen; ganz besonders aber ist es ihr Verbrennungsproduct, die schweflige Säure, welche schädlich und belästigend auf die Bewohner der durch schwefelhaltiges Leuchtgas erleuchteten Räume wirken, oder Anlass zum Rosten metallener Gegenstände geben und endlich jene fatale trübe Behauchung verursachen kann, welche wir auf Glasgegenständen, insbesondere auf Spiegeln, wahrnehmen und die in der Hauptsache aus schwefelsaurem Ammonium besteht.

In England setzt eine gesetzliche Bestimmung den Maximalgehalt des Leuchtgases an Schwefel auf 25 Grains in 100 ^{cbf}, das ist 57 g. in 100 ^{cbm}, fest. Es gilt diese Bestimmung insbesondere für die Stadt London, und dass dieselbe innegehalten wird, geht daraus hervor, dass Witmore im dortigen Strassengase einen Durchschnittsgehalt von 19,36 Grains pro 100 ^{cbf} oder 44,3 g. pro 100 ^{cbm} an Schwefel vorfand. Im gereinigten Gase der anerkannt vorzüglich geleiteten Berliner Gaswerke fand F. Tieftrunk [1]) als Mittel jahrelanger Untersuchungen nur 23,6 g. Schwefel, also weniger als die Hälfte des Maximalbetrags, welchen englische Gesetze für die Stadt London vorschreiben.

Für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes im Leuchtgase sind wiederholt Methoden angegeben worden, so u. A. von Wählert [2]) und von Mohr [3]), wie sich denn auch die eine und die andere der oben mitgetheilten Verfahrungsweisen für diesen Zweck eignen würde. Aber wie bereits erwähnt, hat die blosse Schwefelwasserstoffbestimmung insofern wenig Werth, als sie die übrigen im Leuchtgase vorhandenen Schwefelverbindungen unberücksichtigt lässt, und deshalb möge hier namentlich derjenigen Methoden Erwähnung gethan werden, welche die Bestimmung des Gesammtschwefelgehaltes des Leuchtgases ermöglichen.

---

[1]) F. Tieftrunk, Verhandl. des Vereins z. Beförd. des Gewerbfleisses in Preussen, 1876, V Beilage, XXXVI.

[2]) Herm. Wählert, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1868, 58.

[3]) Friedr. Mohr, Lehrb. d. chem. analyt. Titrirmethode, 4. Aufl., 367.

Nachdem Vogel [1]) das Vorhandensein von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase nachgewiesen hatte, suchte man dessen quantitative Bestimmung absorptiometrisch auf verschiedenen Wegen zu erreichen (S. 48); jedoch schon A. W. Hofmann [2]) fand, dass man, um zu richtigen Resultaten zu gelangen, den Weg der Verbrennung einschlagen müsse, weil Schwefelkohlenstoff nur ausserordentlich schwierig zur vollkommenen Absorption gebracht werden kann. Es haben sich im Laufe der Zeit mehrere Verbrennungsmethoden herausgebildet, die zu practischer Anwendung gelangten und als deren wichtigste die nachbeschriebenen bezeichnet werden können.

Fig. 119.

Evans' Methode. [3]) Der Apparat, dessen sich F. J. Evans zur Bestimmung des Schwefels im gereinigten Leuchtgase bedient, ist in Fig. 119 abgebildet. *A* ist eine Woulf'sche Flasche mit drei Hälsen; der linke Hals dient zum Eintritt der atmosphärischen Luft, welche, nachdem sie durch Waschen mit Kalilauge von einem etwaigen Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffgehalt

[1]) A. Vogel, Ann. d. Chem. u. Pharm., Juni 1853, 869; Dingl. pol. J., 130, 76.

[2]) A. W. Hofmann, Dingl. pol. J., 158, 22.

[3]) N. H. Schilling, Handb. f. Steinkohlengas-Beleuchtung, 3. Aufl., 96.

befreit worden war, durch das Rohr des rechten Halses wieder austritt. Es dient diese Luft zur Verbrennung des zu untersuchenden Leuchtgases, mit welchem, nachdem es in einer Gasuhr gemessen worden ist, der im Raume *BB* befindliche Bunsen'sche Brenner gespeist wird. Die Verbrennungsproducte treten in den Condensator *B* über, der aus einem anfänglich etwa 50 mm weitem, sich nach oben stark verjüngendem und schliesslich spiralförmig nach unten gewundenem Rohr besteht, welches durch fliessendes Wasser kühl erhalten wird. Es mündet dieses Rohr in die Flasche *C*, welche bis zu 25 mm Höhe mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gefüllt ist und in welcher die gebildete schweflige Säure, sowie die Kohlensäure, zur Absorption gelangen. Um diese zu einer vollständigen zu machen, wird ferner der mit befeuchteten Glasstücken gefüllte Cylinder *D* und die leere Flasche *E* angesetzt. Das Ansaugen des Gases bewerkstelligt man durch die Wasserluftpumpe *F*, deren Schraubenventil *G* die Regulirung des Wasserstrahls gestattet.

Nachdem man sich von der Dichtheit sämmtlicher Verbindungen überzeugt hat, kann der Versuch beginnen. Man öffnet die untere Kammer des Condensators mittelst eines Glasschiebers und besorgt möglichst gleichzeitig das Anzünden der Bunsenflamme und das Anstellen der Pumpe. Dann schliesst man den Glasschieber schnell und regulirt den Gaszufluss durch den am Zuströmungsrohre angebrachten Hahn. Es ist gut, den Druck im Zuströmungsrohre durch einen Regulator constant zu halten, damit man nicht nöthig hat, während des Versuchs den Gashahn oder den Exhaustor zu reguliren.

Nachdem etwa 3 bis 5 cbm Gas den Apparat passirt haben, schliesst man Gashahn und Pumpe ab und spült den Inhalt der Vorlagen *C*, *D* und *E* in einen Messkolben, indem man auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Einen gemessenen Theil der Flüssigkeit versetzt man dann in einem Becherglase mit einem Gemisch von 1 Theil Salzsäure und 2 Theilen Salpetersäure, bis entschieden saure Reaction eingetreten ist. Sodann verdampft man nahezu bis zur Trockne, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird, und fällt die vorhandene Schwefelsäure in der Siedhitze mit Chlorbarium. Der Niederschlag von schwefelsaurem Barium wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

(1 g. $BaSO_4$ = 0,1373 g. *S*.)

Letheby's Methode.[1]) Auf gleichem Principe wie das Evans'sche Verfahren, beruht das von Letheby angegebene, dessen Zuverlässigkeit von Alfred G. Anderson und von W. Valentin angezweifelt, von Ellisen, Chemiker der Pariser Gasgesellschaft, dagegen bestätigt wird.[2])

Man führt das zu untersuchende Gas zunächst durch eine Flasche, welche mit verdünnter Schwefelsäure benetzte Kieselsteine enthält, und kann in dieser das vorhandene Ammoniak zur Absorption und gleichzeitig zur Bestimmung bringen. Hierauf

Fig. 120.

passirt das Gas den Experimentirgasmesser *A* (Fig. 120), tritt damit sein Druck constant bleibe, in den doppelten, trocknen Regulator *B* und gelangt endlich in dem Leslie-Brenner *G* zur Verbrennung. Damit diese in ammoniakhaltiger Luft erfolge, bringt man unter dem Brenner das kleine Becherglas *H* an, beschickt es mit etwa 60 g. caustischem Ammoniak von 0,88 sp. G. und bedeckt es mit dem Trichter *J*, der 75 mm weit ist und in ein 90 mm langes und 12 mm weites Zinnröhrchen ausmündet,

[1]) Letheby, Chem. News, 1863, No. 167, 73; Journ. f. Gasbeleucht., 1863, 353; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1863, 441; Schilling, Handb. für Steinkohlengasbeleucht., 3. Aufl., 98.

[2]) Journ. f. Gasbeleucht., 1866, 470 u. 1868, 387.

welches die sich stetig entwickelnden Ammoniakdämpfe der Flamme des Brenners zuführt. Diese regulirt man so, dass die Spitze des Flämmchens gelb erscheint und ein stündlicher Gasverbrauch von 25 bis 30 Liter eintritt. Brennt die Flamme blau, so ist ihre Temperatur zu niedrig und ein Theil des vorhandenen Schwefels kann der Verbrennung entgehen.

Gleich nach der Entzündung des Gases, der die Ablesung an der Gasuhr vorausgehen muss, setzt man das Trompetenrohr *E* auf. Dasselbe ist unten etwa 75 mm, oben 18 mm im Lichten weit und führt die entstehenden Verbrennungsproducte in den Cylinder *C* ab. Dieser ist 350 mm lang, hat 112 mm im Durchmesser und besitzt an jedem Ende einen 50 mm langen und 50 mm weiten Rohransatz; sein Ausmündungsrohr *D* ist 22 mm weit und steht mit der freien Luft oder mit einem Schornstein in Verbindung. Im Cylinder *C* gelangen, auch ohne Kühlung von Aussen, die Verbrennungsproducte des Schwefels in Gestalt von schwefelsaurem und schwefligsaurem Ammonium zur Verdichtung, theils als feine Krystalle, theils in gelöstem Zustande. Nachdem im Verlaufe von 24 Stunden 600 bis 700 Liter Gas verbrannt worden sind, entfernt man das Rohr *D* und das Trompetenrohr *E*, in welchem sich keine Ablagerung von Russ zeigen darf, spült beide, und ebenso den Cylinder *C*, mit Wasser aus, verdünnt die vereinigten Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Volumen und bewirkt die Oxydation der Flüssigkeit und die Fällung der entstandenen Schwefelsäure in derselben Weise, wie dies beim Evans'schen Verfahren (S. 339) beschrieben worden ist.

Brügelmann's Methode, vergl. S. 188.

Valentin-Tieftrunk's Methode. Das Verfahren der Schwefelbestimmung im Leuchtgase, dessen sich W. Valentin zuerst bediente und welches später durch F. Tieftrunk weiter ausgebildet wurde, ist S. 205 bereits eingehend beschrieben worden. Nachträglich sei nur noch bemerkt, dass nach gefälliger Privatmittheilung des Herrn Dr. Tieftrunk das verwendete Platinrohr ganz besonderer Auflagerung bedarf, wenn es nicht leiden soll. Es liegt dasselbe in zwei Chamotterinnen, die den verschiedenen Weiten desselben entsprechen und in diesen wieder liegen Rinnen von Platinblech, die durch Platindrahtrippen verstärkt worden sind. Lässt man letztere Rinnen weg, so wird das Platinrohr durch das drei- bis vierstündige Glühen in der Gasflamme bald rauh und unansehnlich und lässt sich auch durch Seesand nicht wieder poliren.

Ferner empfiehlt Tieftrunk, entschwefelte Gummischläuche anzuwenden und diese ausserdem innen mit syrupdickem Glycerin einzureiben, weil sonst erfahrungsmässig das Leuchtgas einen dem Kautschnk entstammenden Schwefelgehalt aufzunehmen vermag.

Harcourt's Methode.[1]) Bringt man Leuchtgas mit schwach erhitztem, feinzertheiltem Platin in Berührung, so geht sein Schwefelkohlenstoffgehalt in Schwefelwasserstoff über, während sich auf dem Platin eine entsprechende Menge Kohlenstoff abscheidet, der indess seine Wirksamkeit erst nach verhältnissmässig langer Zeit beeinträchtigt. Diese Umsetzung, welche Julius von Quaglio einem im Juli 1878 angemeldeten Patent, sowie mündlicher Mittheilung zufolge, für die vervollkommnete Reinigung des Leuchtgases practisch zu verwerthen gedenkt, benutzte V. Harcourt zur quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffgehaltes im Leuchtgase, beziehentlich zur Bestimmung beider Verbindungen nebeneinander. Die Bestimmung selbst ist eine colorimetrische und besteht darin, dass man die Braunfärbung, welche schwefelwasserstoffhaltiges Leuchtgas in einer Bleilösung hervorbringt, mit derjenigen einer Musterflüssigkeit (Type) vergleicht. Mit Hilfe eines Gasvolumens misst man zunächst den ursprünglich vorhandenen Schwefelwasserstoff; ein zweites führt man über erhitztes vertheiltes Platin und ermittelt hierdurch in gleicher Weise den ursprünglich vorhandenen plus dem aus dem Schwefelkohlenstoff entstandenen Schwefelwasserstoff. Um diese Ueberführung zu bewerkstelligen, bedient sich Harcourt des in Fig. 121 abgebildeten Apparates, dessen nachfolgende Beschreibung etwas, wenn auch nur in unwesentlichen Einzelnheiten von dem nicht ganz klaren Original abweichen dürfte.

Das zu untersuchende Leuchtgas wird durch den Hahn *h* dem mit platinirtem Bimsstein gefüllten Erhitzungsgefässe *p* zugeführt. Man regelt den Gaszufluss so, dass stündlich ohngefähr 14 Liter Gas durchpassiren, was man dadurch bemessen kann, dass man das Gas an der Mündung des rechtwinkelig angesetzten Austrittsrohrs anzündet und die Länge der Flamme ermittelt, welche 25 ^{mm} betragen soll. Nach erfolgter Regulirung setzt man das mit Bleizuckerlösung beschickte Waschgefäss *g* an und ver-

[1]) V. Harcourt, Journ. of Gaslighting, 1876, II, 883; Journ. des usines à gaz, 1878, Mai, 273.

bindet dessen Austrittsrohr mit dem Aspirator *A*. Die während des Versuchs ausgeflossene Wassermenge entspricht dem Volumen des verwendeten Gases und wird im Cylinder *C* gemessen.

Den im Leuchtgase enthaltenen Schwefelwasserstoff kann man auf diese Weise natürlich direct durch die Bleilösung zur Absorption bringen; um aber auch andere Schwefelverbindungen,

Fig. 121.

insbesondere den Schwefelkohlenstoff, in absorbirbaren Schwefelwasserstoff überzuführen, muss man die in *p* enthaltene Contactsubstanz gelinde erhitzen, indem man den darunterbefindlichen Brenner entzündet und sodann die Flamme mit einem Glascylinder umgiebt.

Um den Grad der Färbung, welche das durch die in *g* befindliche Bleilösung strömende Gas in Folge der Ausscheidung von Schwefelblei hervorbringt, bemessen zu können, stellt man

neben g einen zweiten Cylinder g' auf, welcher eine bereits gefärbte Normalflüssigkeit enthält, und bringt hinter beiden den weissen Papierschirm B an. Die Cylinder haben genau gleichen Inhalt und tragen eine Marke, bis zu der sie gefüllt werden. Die Normalflüssigkeit wird dem Apparat in versiegelten Flaschen beigegeben und muss vor dem Gebrauch umgeschüttelt werden; sie ist derart bereitet, dass auf eine Cylinderfüllung 0,0187 g. Schwefelblei, entsprechend 0,0025 g. Schwefel, kommen. Man setzt das Durchleiten des Gases so lange fort, bis der Flüssigkeitsinhalt von g genau den Färbungsgrad der Musterflüssigkeit angenommen hat, und misst hierauf das in den Cylinder C ausgeflossene Wasser. Die Theilung des Cylinders ist eine derartige, dass jeder Theilstrich $^1/_{2000}$ cbf Gas entspricht; wenn also z. B. eine Füllung desselben bis zum 30. Theilstrich stattgefunden hätte, so würden $^{30}/_{2000}$ cbf Gas durch den Apparat gegangen und in diesen 0,0025 g. Schwefel in Gestalt von Schwefelkohlenstoff enthalten gewesen sein. Zur Ersparung der Rechnung giebt Harcourt eine Tabelle bei, in welcher V die Anzahl der Theilstriche, bis zu welchen sich der Cylinder C mit Wasser füllte, S das Gewicht des in 100 cbf Gas enthaltenen Schwefels in Grammen bedeutet:

$$S = \frac{500}{V}$$

V	S	V	S	V	S	V	S
10	50,0	33	15,1	56	8,9	79	6,3
11	45,4	34	14,7	57	8,8	80	6,2
12	41,7	35	14,3	58	8,6	81	6,2
13	38,5	36	13,9	59	8,5	82	6,1
14	35,7	37	13,5	60	8,3	83	6,0
15	33,3	38	13,2	61	8,2	84	6,0
16	31,3	39	12,8	62	8,1	85	5,9
17	29,4	40	12,5	63	7,9	86	5,8
18	27,8	41	12,2	64	7,8	87	5,7
19	26,3	42	11,9	65	7,7	88	5,7
20	25,0	43	11,6	66	7,6	89	5,6
21	23,8	44	11,4	67	7,5	90	5,6
22	22,7	45	11,1	68	7,4	91	5,5
23	21,7	46	10,9	69	7,2	92	5,4
24	20,8	47	10,6	70	7,1	93	5,4
25	20,0	48	10,4	71	7,0	94	5,3
26	19,2	49	10,2	72	6,9	95	5,3
27	18,5	50	10,0	73	6,9	96	5,2
28	17,9	51	9,8	74	6,8	97	5,2
29	17,2	52	9,6	75	6,7	98	5,1
30	16,7	53	9,4	76	6,6	99	5,1
31	16,1	54	9,2	77	6,5	100	5,0
32	15,6	55	9,1	78	6,4	150	3,3

Der Angabe Harcourt's zufolge enthält das Leuchtgas ausser Schwefelkohlenstoff noch einige andere Schwefelverbindungen, welche durch den platinirten Bimsstein nicht in Schwefelwasserstoff übergeführt werden und deren Menge 7 bis 8 g. Schwefel auf 100 ^{cbf} beträgt. Diese Menge muss man der gefundenen Zahl zuaddiren, wenn es sich darum handelt, den Gesammtschwefelgehalt zu erfahren.

Ueberschreitet der Schwefelgehalt eines Gases das Maximum vorstehender Tabelle, beträgt er also mehr als 50 g. pro 100 ^{cbf}, so muss der Cylinder *C* kleiner und mit zehnmal engerer Theilung versehen sein. Bei Benutzung der Tabelle wird dann der Werth *S* durch Hinweglassung des Kommas verzehnfacht.

Ueber den Werth der Harcourt'schen Methode vermag der Verfasser kein Urtheil abzugeben, doch haben Versuche bewiesen, dass die Umwandlung des im Leuchtgase enthaltenen Schwefelkohlenstoffs in Schwefelwasserstoff mit grosser Vollkommenheit erfolgt, wenn man sich geeignet präparirten platinirten Asbests bedient. Die colorimetrische Messung erfolgt mit weit grösserer Schärfe und Deutlichkeit, wenn man als Absorptionsflüssigkeit eine Auflösung von Natriumhydrocarbonat verwendet, welche mit etwas Nitroprussidnatrium versetzt worden war; die Vergleichsflüssigkeit erhält man, indem man einer eben solchen Lösung eine angemessene Menge titrirter Schwefelnatriumlösung zufügt, wobei sogleich die characteristische violettrothe Färbung eintritt, ohne dass, wie dort, die Ausscheidung eines Niederschlags die Deutlichkeit der Beobachtung beeinträchtigt. Bei der Theilung des Messcylinders *C* würde künftig das metrische System zu Grunde zu legen sein.

f) Fluorsilicium.

Kommt Fluorsiliciumgas mit Wasser in Berührung, so erleidet es unter vollständiger Bindung sogleich eine Zersetzung, indem Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure gebildet werden:

$$3\,Si\,F_4 + 4\,H_2\,O = H_4\,Si\,O_4 + 2\,(H\,F)_2\,Si\,F_4$$

Auf dieser Umsetzung beruht die einzige bis jetzt bekannte und zuverlässige Methode der Fluorsiliciumbestimmung, welche auch bei der Untersuchung von Gasgemengen Anwendung finden kann.

Dieselbe rührt von R. Fresenius[1]) her und wird, etwas abgeändert, in folgender Weise ausgeführt:

Mittelst eines Aspirators saugt man ein bekanntes, der ausgeflossenen Wassermenge entsprechendes Gasvolumen zunächst durch eine mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Waschflasche und hierauf durch eine U-Röhre, welche Glassplitter oder Glasperlen enthält, die ebenfalls mit concentrirter Schwefelsäure benetzt sind. Auf diese Weise wird dem Gase jede etwa vorhandene Spur Wasser entzogen, wiewohl die Gegenwart von Wasser neben Fluorsilicium überhaupt nicht wohl denkbar ist.

Die Absorption des Fluorsiliciums erfolgt in einer U-Röhre von 12 ^{mm} Weite und 10 bis 12 ^{cm} Schenkellänge, welche mit befeuchteter Glaswolle gefüllt und gewogen worden ist. An diese wird eine zweite, ebenfalls gewogene U-Röhre angesetzt, die mit Schwefelsäure benetzte Glasperlen enthält und dazu bestimmt ist, den durch den Gasstrom mit fortgeführten Wasserdampf zurückzuhalten. Den Schluss bildet ein drittes, nicht gewogenes Chlorcalciumrohr, welches einfach als Schutzrohr dient und die Schwefelsäure verhindert, aus der im Aspirator enthaltenen Luft Wasser anzuziehen. Die von Fresenius vorgeschriebene Einschaltung von Natronkalk ist im vorliegenden Falle um deshalb nicht anwendbar, weil die bei technischen Processen entstehenden fluorsiliciumhaltigen Gase ausnahmslos reich an Kohlensäure sind. Man saugt nun durch den so vorgerichteten Apparat das zu untersuchende Gas in langsamem Strome (ohngefähr 6 Liter in der Stunde) und ermittelt hierauf das Gewicht der Absorptionsröhren aufs Neue. Nothwendig ist, dass man sich kurzer, rein ausgewaschener und hierauf sorgfältig getrockneter Schlauchverbindungen bediene. Die eingetretene Gewichtszunahme entspricht direct der Menge des vorhanden gewesenen Fluorsiliciums.

$$1 \text{ g.} = 214{,}63 \text{ }^{cbcm} \; Si F_4.$$

Die Richtigkeit dieser Methode ist nur insoweit geprüft worden, als nachgewiesen wurde, dass bei Anwendung derselben das Fluorsilicium vollständig zurückgehalten wird, auch dann, wenn es beträchtlich mit anderen Gasarten verdünnt war. Eigentliche quantitative Bestimmungen liegen nicht vor. Ein kleiner kaum vermeidbarer Fehler dürfte dadurch herbeigeführt werden,

---

[1]) R. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1866, 190; Anleit. z. quant. chem. Analyse, 6. Aufl. I, 431.

dass das vorgeschlagene Wasser geringe Mengen anderer Gase, insbesondere Kohlensäure, zurückhält.

Practische Anwendung der Fluorsilicium-Bestimmung.

Das Fluorsiliciumgas entsteht in beträchtlicher Menge beim Aetzen des Glases, namentlich bei der Herstellung des sogenannten Musselinglases. Es wird fernerhin in nicht unbeträchtlicher Menge entwickelt bei der Aufschliessung des Spodiums und der Phosphorite durch Schwefelsäure behufs der Fabrikation von Superphosphat, in welchem Falle demselben meist Fluorwasserstoff beigemengt ist. Der gleichzeitig auftretende Wasserdampf bewirkt jedoch bald darauf seine Zerlegung und hier wie dort dürfte man kaum veranlasst sein, quantitative Bestimmungen des Gases vorzunehmen.

Von wissenschaftlicher Bedeutung, vielleicht auch von practischem Werthe, könnte dagegen der Nachweis und die Bestimmung des Fluorsiliciums möglicherweise in denjenigen Gasen sein, welche aus der Verhüttung von Erzen unter Zuschlag von Fluorverbindungen und unter Anwendung wasserstoffarmen Brennmaterials hervorgehen. Erfahrungsmässig wirken derartige Zuschläge ausserordentlich fördernd auf den Schmelzgang ein, indem sie die Verflüchtigung von Kieselsäure in Gestalt von Fluorsilicium herbeiführen. Bei Schachtöfen wird diese Verflüchtigung oft deutlich merkbar, indem sich aus der Gicht- und Vorheerdflamme weisse Beschläge von Kieselsäure absetzen und wenn man Schachtofengase längere Zeit durch Wasser leitet, kommen in diesem Kieselsäureflocken zur Ausscheidung. Es würde jedenfalls von Interesse sein, dieser Fluorsiliciumbildung durch Gasuntersuchungen weiter nachzuspüren, um grössere Klarheit über die Rolle, welche Flussspath- und Kryolithzuschläge bei derartigen Schmelzprocessen spielen, zu erlangen und den Grad der herbeigeführten Kieselsäureverflüchtigung wenigstens annähernd festzustellen. Ueberdiess hat Tessié du Mothay das Fluorsiliciumgas in einem Hochofen zu Grossblitersdorf bei Saargemünden behufs der Gewinnung von Kieselfluorwasserstoffsäure fabrikmässig dargestellt. [1])

---

[1]) Rud. Wagner, Technolog. Studien auf der allg. Kunst- und Industrieausstellung zu Paris 1867, 77.

g) Schweflige Säure.

Für die Bestimmung der schwefligen Säure bestehen sehr scharfe, exacte Methoden, die sämmtlich auf der Neigung derselben, durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure überzugehen, beruhen. Kleine Mengen hat man durch directe Oxydation zu bestimmen gesucht, indem man sie auf festes Blei- oder Mangansuperoxyd einwirken liess; aber diese Bestimmungsmethode ist wenig und nur in Ausnahmsfällen empfehlenswerth. Ungleich glatter und eleganter verläuft die indirecte Oxydation unter Vermittlung von Chlor, Brom oder Jod in wässriger Lösung, welche sich ebensowohl für die gewichtsanalytische, wie für die maassanalytische Bestimmung der schwefligen Säure eignet. Endlich kann die Absorptionsfähigkeit der Alkalien für schweflige Säure zu deren gasvolumetrischer Bestimmung verwerthet werden.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

Durch Ueberführung in schwefelsaures Barium.

Als Absorptionsmittel dient eine Auflösung von reinem, insbesondere schwefelsäurefreiem, kohlensaurem Natrium. Man bringt diese in ein geeignetes Absorptionsgefäss, verbindet dasselbe mit einem Aspirator mit untergestelltem Messcylinder, oder statt dessen, und namentlich wenn es die Ermittlung geringer Gehalte gilt, mit einer Gasuhr, und saugt das Gas in mässig raschem Strome durch die Flüssigkeit. Wie bei der Bestimmung anderer absorbirbarer Gasarten, wird auch hier nur der nicht-absorbirte Theil des Gasgemenges direct gemessen, der absorbirte dagegen hinterher durch Rechnung gefunden.

Die erhaltene Flüssigkeit verdünnt man beträchtlich mit Wasser und giesst sie in überschüssiges Chlor- oder Bromwasser ein, worauf man mit Salzsäure ansäuert, bis nahe zum Sieden erhitzt und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbarium in mässigem Ueberschuss ausfällt. Nach dem Absitzen wäscht man den Niederschlag durch Decantation aus, verbrennt das Filter und erhitzt zum mässigen Glühen.

1 g. $BaSO_4 = 0{,}2746$ g. $= 95{,}77$ cbcm SO_2.

B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege.

Bestimmung durch Jodlösung.

Trifft schweflige Säure mit Jod bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser zusammen, so erfolgt Umsetzung nach der Gleichung:

$$SO_2 + 2J + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Dieser Vorgang diente R. Bunsen [1]) als Grundlage für seine allbekannte vorzügliche jodometrische Methode und wurde später von F. Reich [2]) mit grösstem Erfolge zur Bestimmung der in Röstgasen enthaltenen schwefligen Säure verwerthet.

Gilt es, freie schweflige Säure in wässriger Lösung mittelst Jod zu bestimmen, so verläuft die Reaction nur dann obigem Schema entsprechend, wenn der Gehalt der Flüssigkeit nicht mehr als 0,04 Proc. SO_2 beträgt. Dieser Umstand kommt jedoch bei Gasuntersuchungen insofern nicht in Betracht, als bei diesen die schweflige Säure der Jodlösung allmählig zugeführt wird, in gleichem Maasse Oxydation erleidet und deshalb gar nicht zur Anhäufung gelangen kann. Ausserdem aber hat Fr. Mohr [3]) gefunden, dass die Bestimmung unter allen Verdünnungsverhältnissen eine richtige wird, wenn man die schweflige Säure in einer Lösung von Natriumhydrocarbonat oder Ammoniumcarbonat aufnimmt, welche beiden Salze ohne Einwirkung auf Jod sind. Sie können deshalb erforderlichenfalls dazu dienen, die Absorptionsfähigkeit der Jodlösung zu erhöhen und gleichzeitig allen etwaigen Unregelmässigkeiten im Verlaufe der Reaction vorzubeugen.

a) Directe Bestimmung.

In einen Reich'schen Apparat (S. 118), welcher zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllt ist, bringt man mit Hilfe einer Pipette eine genau gemessene Menge $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ Jodlösung, färbt die Flüssigkeit durch Stärkelösung blau und leitet unter zeitweiligem Umschwenken so lange von dem zu untersuchenden Gase durch dieselbe, bis eben Entfärbung eintritt. Die Flüssigkeit ist für einen neuen Versuch gleich wieder vorbereitet; man braucht ihr nur aufs

---

[1]) R. Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm., 86, 265.

[2]) F. Reich, Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauchs bei den fiscalischen Hüttenwerken zu Freiberg. — Freiberg 1858. (Sep.-Abdr. a. d. Berg- u. Hüttenmänn. Zeitg. 1858.)

[3]) Fr. Mohr, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 11873, 292.

Neue Jodlösung zuzusetzen und kann dann eine zweite, sowie in gleicher Weise eine dritte und vierte Messung vornehmen. Erst wenn sich so viel Jodwasserstoffsäure darin angehäuft hat, dass beim Stehen die blaue Farbe von selbst zurückkehrt, indem der Sauerstoff der Luft auf jene zersetzend einwirkt, muss man das Gefäss frisch beschicken.

Es hat sich als in vieler Hinsicht zweckmässig herausgestellt, an Stelle des von F. Reich vorgeschriebenen grossen Zuckerglases einen kleinen Absorptionscylinder anzuwenden, der allerdings nach jedem Versuche frisch gefüllt werden muss. Innerhalb eines beschränkten Flüssigkeitsquantums verläuft die Reaction ungleich schärfer und eine Ueberstürzung der Untersuchung, die sonst nicht selten vorkommt und natürlich auf die nächste Bestimmung influirt, kann fast nicht eintreten. Auch der Zusatz von etwas kohlensaurem Ammonium oder besser saurem kohlensaurem Natrium wirkt nur vortheilhaft und beugt überdies bei raschem Gasdurchgange der Möglichkeit vor, dass etwas schweflige Säure unabsorbirt entweicht.

$1\ ^{cbcm}\ {}^{1}/_{10}$ Jodlösung $= 0{,}0032$ g. $= 1{,}11\ ^{cbcm}\ SO_2$.

(Berechnung s. S. 121.)

Handelt es sich nur um eine annähernd richtige Bestimmung der in einem Gasgemenge enthaltenen schwefligen Säure, so kann man sich des einfach zu handhabenden „minimetrischen“ Apparates von G. Lunge (S. 122 u. 237) bedienen. Man bringt in denselben ein gemessenes Volumen ${}^{1}/_{10}$ Jodlösung, fügt nach Befinden etwas Natriumhydrocarbonat zu, saugt das Gas mittelst der Kautschukspritze hindurch, bis Entfärbung der Flüssigkeit eintritt und zählt die erforderlich gewesenen Spritzenfüllungen. $1\ ^{cbcm}\ {}^{1}/_{10}$ Jodlösung entspricht $1{,}11\ ^{cbcm}\ SO_2$, eine Spritzenfüllung beträgt im Mittel $23\ ^{cbcm}$ durchgesaugten Gases. Setzt man die Anzahl der verwendeten Cubikcentimeter Jodlösung $= n$, die Zahl der Spritzenfüllungen $= m$, so ergiebt die Formel

$$\frac{1{,}11\ n \cdot 100}{23\ m + 1{,}11\ n}$$

den Gehalt des Gases an schwefliger Säure in Volumenprocenten. Angenommen, zur Entfärbung von $10\ ^{cbcm}\ {}^{1}/_{10}$ Jodlösung wären 14 Spritzenfüllungen erforderlich gewesen, so würde das untersuchte Gas

$$\frac{1{,}11 \cdot 10 \cdot 100}{23 \cdot 14 + 1{,}11 \cdot 10} = 3{,}3 \text{ Vol. Proc. } SO_2$$

enthalten haben.

Vorausgesetzt, man verwende für jede Bestimmung 10 ^{cbcm} $^1/_{10}$ Jodlösung, so ergiebt sich der Gehalt eines Röstgases aus nachstehender Tabelle:

Zahl der Spritzen-füllungen.	Gehalt des Gases. Vol. Proc. SO_2	Zahl der Spritzen-füllungen.	Gehalt des Gases. Vol. Proc. SO_2
4	10,7	24	1,9
5	8,8	25	1,8
6	7,4	26	1,8
7	6,4	27	1,7
8	5,6	28	1,6
9	5,0	29	1,6
10	4,6	30	1,5
11	4,2	31	1,5
12	3,8	32	1,4
13	3,5	33	1,4
14	3,3	34	1,3
15	3,1	35	1,3
16	2,9	36	1,3
17	2,7	37	1,2
18	2,6	38	1,2
19	2,4	39	1,2
20	2,3	40	1,1
21	2,2	41	1,1
22	2,1	42	1,1
23	2,0	43	1,1

Bei Untersuchung geringerhaltiger Gase vermindert man die Menge der Jodlösung und nimmt die Berechnung nach der oben angegebenen Formel vor. Die Absorption ist, wenn man gehörig umschwenkt, eine vollkommene.

b) Indirecte Bestimmung durch Rücktitriren.

Man bewirkt die Absorption durch ein gemessenes Volumen $^1/_{10}$ Jodlösung, welches bis zum Ende der Operation im Ueberschuss bleiben muss, und misst diesen Ueberschuss durch $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natrium zurück. Aus der Differenz ergiebt sich die von der vorhandenen schwefligen Säure verbrauchte Menge Jodlösung in Cubikcentimetern. Der Zusatz von etwas

Natriumhydrocarbonat zur Absorptionsflüssigkeit wirkt auch in diesem Falle nur vortheilhaft.

$$1\ ^{cbcm}\ {}^{1}/_{10}\ \text{Jodlösung} = 0{,}0032\ \text{g.} = 1{,}11\ ^{cbm}\ SO_2.$$

C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

Directe Bestimmung durch Absorption.

In einer trockenen Gasbürette (S. 132) bringt man ein bekanntes Volumen des Gases zur Absperrung und lässt sodann Kalilauge oder Jodlösung eintreten. Es findet eine dem Gehalte des Gases an schwefliger Säure entsprechende Volumenverminderung statt. $1\ ^{cbcm} = 0{,}002867$ g. SO_2.

Practische Anwendung der Schwefligsäure-Bestimmung.

Die schweflige Säure spielt unter den Gasen, welche die Grossindustrie erzeugt, eine hervorragende Rolle. Man producirt dieselbe im umfänglichsten Maassstabe absichtlich, insbesondere für die Zwecke der Schwefelsäurefabrikation; wir sehen sie aber auch nur zu häufig als unliebsames, seiner Vegetationsschädlichkeit halber geradezu gefürchtetes Nebenproduct entstehen, dessen Beseitigung auf die verschiedenartigste Weise angestrebt, aber noch immer nicht vollkommen erreicht worden ist. In dem einen, wie in dem anderen Falle, bei der Verwerthung, wie bei der oft mit Kosten verbundenen Unschädlichmachung der schwefligen Säure, erfordert die Controle der in Frage kommenden Processe die analytische Bestimmung der in Gasgemischen enthaltenen schwefligen Säure und man bedient sich für dieselbe in den meisten Fällen der durch Einfachheit und bequeme Handhabung ausgezeichneten Reich'schen Methode (B. a.), bei deren Anwendung die zuzusetzende Jodlösung je nach dem Gehalte des Gases natürlich verschieden bemessen werden muss, während im Uebrigen die Operation immer dieselbe bleibt.

Die an schwefliger Säure reichsten Gase sind diejenigen, welche aus der Zersetzung der Schwefelsäure und der Sulfate hervorgehen. Es entstehen solche z. B. bei der Affination güldischen Silbers und goldarmer Münzlegirungen, bei der Darstellung des Quecksilbersulfats, bei der Behandlung des Erdwachses und Rohparaffins mit concentrirter Schwefelsäure, bei der Darstellung von Sauerstoffgas aus Schwefel-

säure nach Deville und Debray [1]) bei der Zersetzung letzterer oder geeigneter schwefelsaurer Salze in der Glühhitze behufs Erlangung eines für die Fabrikation von Schwefelsäureanhydrid [2]) geeigneten Gemenges von schwefliger Säure und Sauerstoff u. a. m. Derartige Gase untersucht man am besten mit Hilfe des unter C. angegebenen absorptiometrischen Verfahrens, welches denn in der That gerade bei der Darstellung von wasserfreier Schwefelsäure vielfache Anwendung gefunden hat und ein zweckmässiges Mittel abgab, um die Dichtheit der Zersetzungsretorten zu controliren.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Bestimmung der schwefligen Säure in Röstgasen, wie solche für die Fabrikation der Schwefelsäure Anwendung finden. Für diese dient ausschliesslich das wiederholt erwähnte F. Reich'sche Verfahren, und zwar beschickt man das Absorptionsgefäss zumeist mit 10 bis 20 ^{cbcm} $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung. Der Gehalt dieser Gase soll, vorausgesetzt, dass beim Austritt derselben aus der Bleikammer noch 6 Vol. Proc. Sauerstoff vorhanden sind, nach Gerstenhöfer [3]) beim Verbrennen von Schwefel 10,65, beim Rösten von Schwefelkies 8,80 Vol. Proc. SO_2 betragen. Es kommen aber bei der industriellen Erzeugung von Röstgasen verschiedene Factoren in's Spiel, welche auf deren Gehalt an schwefliger Säure influiren, so die Natur des Schwefelmetalls, die Neigung desselben zur Sulfatbildung, die Entstehung von Schwefelsäureanhydrid, Umstände, welche von Friedr. Bode [4]) eingehend besprochen worden sind. Auch G. Lunge verbreitet sich in seinem kürzlich erschienenen ausgezeichneten Werke [5]) ausführlich über diesen Gegenstand und giebt gleichzeitig eine abgeänderte Zusammenstellung des Reich'schen Apparates an, bei welcher an Stelle des Zuckerglases mit Blechdeckel und Messinghahn, sowie des blechernen Aspirators durchweg Glasflaschen mit Kautschukverschlüssen Anwendung finden. Der Pfropfen der als Absorptionsgefäss dienenden Flasche trägt, neben dem Zu- und Ab-

---

[1]) Deville und Debray, Dingl. pol. J., 159, 50.

[2]) Cl. Winkler, Dingl. pol. J., 218, 128 u. 223, 409.

[3]) Robert Hasenclever in A. W. Hofmann, Ber. üb. d. Entw. d. chem. Industrie, I, 170.

[4]) Friedr. Bode, Beitr. z. Theorie u. Praxis der Schwefelsäure-Fabrikation, Berlin 1872.

[5]) G. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie, Braunschweig 1879, I, 207 u. f.

leitungsrohr für das Gas, in der Mitte eine verschliessbare Oeffnung zum Einbringen der Jodlösung; der Aspirator wird durch eine grössere Glasflasche gebildet, deren Pfropfen zwei Durchbohrungen hat, die eine zur Aufnahme des Gaszuführungsrohrs, die andere zum Einsetzen der bis auf den Boden führenden und andererseits in einen Kautschukschlauch endenden Abflussröhre für das Wasser. An Stelle der Schlüsselhähne gelangen Quetschhähne zur Anwendung.

Zur Umgehung der Rechnung giebt Lunge eine Tabelle an, welche die jedesmalige Anwendung von 10 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung voraussetzt und bei deren Aufstellung Barometer- und Thermometerstand unberücksichtigt geblieben sind. Danach entsprechen:

Ausgeflossenes Wasser. cbcm.	Gehalt des Gases. Vol. Proc. SO_2
82	12
86	11,5
90	11
95	10,5
100	10
106	9,5
113	9
120	8,5
128	8
138	7,5
148	7
160	6,5
175	6
192	5,5
212	5

Bei der Bestimmung der schwefligen Säure in Röstgasen, welche nitrose Verbindungen enthalten, tritt eine Beeinflussung des Resultats ein, welche jedoch nach G. Lunge ohne wesentlichen practischen Belang ist. Bei gewöhnlichem Betriebe kommen auf 100 Thl. SO_2 1,85 Thl. HNO_3 oder die äquivalente Menge N_2O_3 oder NO_2; Salpetersäure als solche wirkt in verdünnter wässriger Lösung fast gar nicht auf schweflige Säure ein, es könnte also nur salpetrige Säure oder Untersalpetersäure in Betracht kommen. Nimmt man die Einwirkung

letzterer und mithin den ungünstigsten Fall an, so würden von je 100 Thl. schwefliger Säure nur 1,88 Thl. durch dieselbe, statt durch das Jod, oxydirt werden, was bei zehnprocentigen Gasen einen Unterbetrag von 0,188 Vol. Proc. ausmacht, und dieser sinkt wieder auf die Hälfte, wenn man das Vorhandensein der äquivalenten Menge salpetriger Säure annimmt. Im Uebrigen ist es am richtigsten, bei Schwefelsäurefabriken, die mit Gloverthurm arbeiten, die Gasprobe vor dem Eintritt des Gases in diesen zu nehmen.

Handelt es sich darum, den Gehalt der Gase an schwefliger Säure beim Austritt aus dem Kammersystem festzustellen, so ist die Anwendung der Reich'schen Probe nicht mehr ohne Weiteres möglich, weil dann die Stickstoffsäuren zu stark überwiegen und eine stetige Rückbildung der Jodstärke veranlassen. In solchem Falle dürfte es am besten sein, den Weg der Gewichtsanalyse zu betreten, derart, dass man ein gemessenes Volumen des Gases nach Filtration durch Baumwolle durch eine Auflösung von kohlensaurem Natrium leitet und im Uebrigen nach A. verfährt.

Die Zahl der technischen Operationen, welche Gase liefern, deren Gehalt an schwefliger Säure zu gering ist, um ihre Verarbeitung auf Schwefelsäure möglich zu machen, ist eine sehr grosse. Wir sehen solche arme Gase bei verschiedenen hüttenmännischen Processen, z. B. bei der Abröstung geringhaltiger Schlieche, beim Zubrennen von Steinen und Lechen in Stadeln oder freien Haufen entstehen, sie bilden sich bei der Ultramarinfabrikation in einem Maasse, welches seit einiger Zeit zu ernstem Bedenken Anlass giebt und bei der am 24. Juni 1877 abgehaltenen Versammlung deutscher Ultramarinfabrikanten die Frage zur Discussion brachte, in welcher Weise den immer mehr um sich greifenden Rauchschäden, welche Ultramarinfabriken veranlassen, zu begegnen sei. Auch an die Glasfabriken, welche mit Sulfat arbeiten, dürfte diese Frage noch herantreten, denn sie führen der Atmosphäre ebenfalls schweflige Säure in beträchtlicher Menge zu. Die Gewinnung von Rohschwefel, mag sie durch Ausschmelzen in den sicilianischen Calcaroni oder durch Abdestillation schwefelhaltiger Mergel (Galizien) erfolgen, ist naturgemässer Weise immer mit Schwefelverbrand und somit mit Bildung von schwefliger Säure verbunden, selbst bei der Raffination des Schwefels und bei der Schwefelkohlenstoffdarstellung lässt sich diese nicht ganz vermeiden.

Von ganz besonderer Wichtigkeit sind ferner jene Gasgemische von geringem, manchmal fast unmerkbarem Gehalte an schwefliger Säure, welche durch die Verbrennung von kieshaltiger Kohle oder beim Brennen kiesführender Thone entstehen. Denn trotz ihres geringen Gehaltes vermögen diese Gase Vegetations-, insbesondere Waldbeschädigungen herbeizuführen, und ihre Untersuchung spielt deshalb nicht selten eine bedeutsame Rolle bei der Erörterung von Rauchschädenklagen. Anlass zu begründeter Beschwerde geben z. B. die Ziegeleien, welche einen mit Schwefelkies oder dessen Verwitterungsproducten durchsetzten Lehm verarbeiten; beim Brennen der rohen Ziegel werden dann die vorhandenen Verbindungen unter Entstehung von schwefliger Säure zerlegt, wie Aehnliches auch, nur in ungleich höherem Grade, beim Rösten der Alaunerde und des Alaunschiefers zum Zwecke der Alaunfabrikation stattfindet. Aber selbst die Verbrennungsproducte der Stein- und Braunkohle können unter Umständen einen Gehalt an schwefliger Säure aufweisen, welcher, obwohl minimal, nicht ohne Einwirkung auf die Vegetation der Umgebung ist. Die meisten fossilen Kohlen besitzen einen Schwefelgehalt, welcher in Gestalt von Schwefelkies, seltener, wie z. B. bei der Steinkohle von Häring in Tirol, in organischer Verbindung darin enthalten ist. Die Verbrennung der Kohle erstreckt sich natürlich auch auf deren Schwefelgehalt, doch entweicht nur ein Theil von dessen Oxydationsproducten gasförmig, ein anderer wird von den Bestandtheilen der Asche zurückgehalten und findet sich in dieser in Gestalt von Sulfaten vor. Der gasförmig entweichende Theil ist es, welcher eine nachtheilige Einwirkung auf die Heizflächen der Kessel und Pfannen auszuüben und den Verbrennungsproducten der Kohle schädliche Eigenschaften zu ertheilen vermag, und er wird deshalb auch als „schädlicher Schwefel“ bezeichnet. Wie der Gesammtschwefelgehalt, so kann auch der Gehalt an schädlichem Schwefel ein sehr variabler sein, und zwar wird letzterer beeinflusst durch die Natur der Asche. Ist letztere reich an starken Basen, so wird sie in erhöhtem Maasse befähigt sein, schwefelbindend zu wirken und desto weniger schweflige Säure wird demzufolge den Verbrennungsproducten der Kohle beigemengt sein. Um eine Vorstellung davon zu erhalten, wie hoch der Gehalt der Verbrennungsgase an schwefliger Säure sich beläuft, wenn eine Kohle von mittlem Schwefelgehalt in einem eben ausreichenden, aber nicht überschüssigen Luftvolumen verbrennt, möge nachfolgende Rech-

nung vorgenommen werden. Eine von W. Stein [1]) untersuchte Steinkohle von Zwickau zeigte einen Gesammtschwefelgehalt von 2,790 Proc., von welchem beim Verbrennen 0,583 Proc. in der Asche verblieben und 2,207 Proc. als schädlicher Schwefel mit den Verbrennungsgasen entwichen. Im Uebrigen hatte die fragliche Kohle folgende Zusammensetzung:

76,850	Kohlenstoff
4,929	Wasserstoff
0,325	Stickstoff
5,416	Sauerstoff
2,207	schädlicher Schwefel
5,601	Wasser
4,672	Asche
100,000.	

Angenommen, es würde 1 Kilogr. dieser Kohle der Verbrennung unterworfen, so ergiebt sich Folgendes:

769 g.	C	erfordern	2051 g.	O	und liefern	2820 g.	CO_2	
49 „	H	„	392 „	„	„	441 „	H_2O	
3 „	N	„	— „	„	„	3 „	N	
54 „	O	„	— „	„	„	— „		
22 „	S	„	22 „	„	„	44 „	SO_2	
56 „	H_2O	„	— „	„	„	56 „	H_2O	
47 „	Asche	„	— „	„	„	— „		
1000 g.	Steink.	erf.	2465 g.	O	und liefern	3364 g.	gasf. Verbrennungsproducte.	

Von den verbrauchten 2465 g. Sauerstoff waren 54 g. bereits in der Kohle enthalten und es werden mithin 2411 g. der atmosphärischen Luft entnommen, in welcher sie mit 7946 g. Stickstoff gemischt sind. Es wurden somit beim Verbrennen von 1 Kilogr. Steinkohle in einem zu vollkommener Verbrennung eben ausreichenden, aber nicht überschüssigen Luftquantum an gasförmigen Producten erhalten:

2820 g.	= 1436	Liter	Kohlensäure
7949 „	= 6328	„	Stickstoff
497 „	= 616	„	Wasserdampf
44 „	= 15	„	schweflige Säure
11310 g.	= 8395	Liter	bei 0° und 760 mm B.

[1]) W. Stein, Chem. u. chem. techn. Unters. d. Steinkohlen Sachsens. Leipzig 1857, S. 89.

Demnach würde das Verbrennungsgas einen Gehalt von 0,18 Vol. Proc. SO_2 besitzen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass ein solcher Gehalt schädlich wirken kann, selbst dann, wenn er durch Anwendung eines beträchtlichen Luftüberschusses bei der Verbrennung und durch die Vertheilung der Verbrennungsgase in der Atmosphäre eine entsprechende Abminderung erleidet. Denn nach den gründlichen Untersuchungen, welche Moritz Freytag [1]) angestellt hat, muss der Gehalt der Luft an schwefliger Säure auf 0,003 Vol. Proc. herabsinken, wenn diese keine corrodirende Wirkung mehr auf irgend ein Gewächs äussern soll. In der That macht sich denn auch der Einfluss des Steinkohlenrauchs in unserem Zeitalter allenthalben und namentlich in industriellen Bezirken bemerklich. Interessante Mittheilungen hierüber danken wir Rob. Hasenclever. [2]) Es muthet eigenthümlich an, wenn man erfährt, dass es im Jahre 1348 den Zwickauer Metallarbeitern verboten war, Steinkohlen bei ihren Feuerarbeiten zu verwenden und dass in gleicher Weise unter der Regierung der Königin Elisabeth die Verbrennung von Steinkohlen während der Parlamentsverhandlung in London untersagt wurde, allerdings weniger eines Gehalts der Verbrennungsproducte an schwefliger Säure halber, von dem man damals wohl noch keine Ahnung hatte, als vielmehr um der bekannten Lästigkeiten willen, welche die Steinkohlenfeuerung im Gefolge hat.

Die in so grosser Verdünnung in einem Gase enthaltene schweflige Säure bleibt nur kurze Zeit als solche bestehen, sondern sie verwandelt sich unter der Einwirkung des Sauerstoff- und Wassergehalts der atmosphärischen Luft rasch in Schwefelsäure, die wir dann im Regenwasser wiederfinden und welche einen wesentlichen Antheil an der vegetationsschädlichen Wirkung des Hüttenrauchs hat. Nach den Angaben von Angus Smith [3]), Government-Inspector of Alkali Works in Grossbritannien, finden sich in Gegenden, wo Steinkohle überhaupt nicht oder unter besonders günstigen Verhältnissen gebrannt wird, in

---

[1]) Moritz Freytag, Wissenschaftl. Gutachten über den Einfluss des Hüttenrauchs bei den fiscalischen Hüttenwerken zu Freiberg; Jahrb. f. das Berg- und Hüttenwesen im Königr. Sachsen, 1873, 3.

[2]) Rob. Hasenclever, Chemische Industrie, 2, 225.

[3]) Angus Smith, Ueber die Condensation der sauren Dämpfe in Sodafabriken, in A. W. Hofmann's Bericht über d. Entw. der chem. Industrie, II, 495.

einer Million cbm Luft 474 g. Schwefelsäure. In London, wo eine grosse Menge Steinkohle für häusliche Zwecke verbrannt wird, steigert sich diese Ziffer auf 1670 g., in Manchester, welches seine der Baumwollindustrie dienenden Motoren mit Steinkohlenfeuerung betreibt, auf 2518 g. und in Orten, wo Schwefelsäure in grösserem Maassstabe fabricirt wird, finden sich bis zu 2668 g. Schwefelsäure in einer Million cbm Luft. Dieser letzte, höchst gefundene Gehalt würde 0,00005 Vol. Proc. SO_2 entsprechen. Diese relativ geringen Mengen Schwefelsäure, die aber bei der Ausdehnung der englischen Industrie immerhin eine bedeutsame Grösse darstellen, erleiden in den atmosphärischen Niederschlägen eine Concentration und üben dann ihre nachtheilige Wirkung auf den Pflanzenwuchs aus. So enthält in Manchester der Regen in einer Million Theilen 10 Theile Schwefelsäure, und dann hört die Vegetation überhaupt auf.

Handelt es sich nun um die Untersuchung so armer Gase, so genügt, wie aus Vorstehendem erhellt, die Bestimmung der vorhandenen schwefligen Säure allein nicht, man muss vielmehr dabei auch dem Schwefelsäuregehalt Rechnung tragen. Ja, in gewissem Grade hat dies Geltung für die Untersuchung sämmtlicher Gasgemische, welche schweflige Säure enthalten, selbst für diejenige der concentrirten Röstgase, welche immer einen Antheil Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid mit sich führen, dessen Bildung seine Erklärung in der Annahme einer Contractwirkung und der Wiederzerlegung entstandener Sulfate findet. [1])

Die Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes der schwefligsauren Gase ist nicht allein von allgemeiner ökonomischer und hygienischer Wichtigkeit, sie hat in neuerer Zeit noch dadurch besonderes Interesse erlangt, dass man aus der die Kiesröstung begleitenden Schwefelsäurebildung das beim Bleikammerbetrieb beobachtete Sauerstoffdeficit zu erklären suchte. A. Scheurer-Kestner (a. a. O.) nahm die Bestimmung der in Röstgasen enthaltenen Schwefelsäure in der Weise vor, dass er jene durch eine Auflösung von Chlorbarium leitete und das ausgeschiedene Bariumsulfat zur Wägung brachte. Aber

---

[1]) Vgl. hierüber u. A. C. F. Plattner, die metallurg. Röstprocesse, 96; Fortmann, Dingl. pol. J., 187, 155; G. Lunge, Handb. d. Soda-Industrie, I, 220; Friedr. Bode, Dingl. pol. J., 218, 322; A. Scheurer-Kestner, Bull. de la Soc. Chim., 1875, 23, 437, und Dingl. pol. J., 219, 512; J. Mactear, Chemical News, 1877, 36, 49; G. Lunge, Dingl. pol. J., 226, 167.

G. Lunge wies nach, dass unter solchen Verhältnissen und durch Vermittelung der vorhandenen Flüssigkeit die schweflige Säure durch den gleichzeitig vorhandenen Sauerstoff zum Theil oxydirt wird und man demgemäss unrichtige, zu hohe Resultate erhält. Ebenso tritt partielle Oxydation ein, wenn man das Gas durch eine alkalische Flüssigkeit leitet, um schweflige Säure und Schwefelsäure gemeinsam zur Absorption zu bringen.

G. Lunge und F. Salathe [1]) erreichten das Ziel dadurch, dass sie als Absorptionsmittel eine titrirte Jodlösung anwendeten, welche sowohl die bereits vorhandene Schwefelsäure aufnahm, als auch die schweflige Säure in solche überführte. Durch Rücktitriren mit arsenigsaurem Natrium wurde hierauf der verbliebene Jodüberschuss ermittelt und aus der Differenz die schweflige Säure gefunden, die gesammte vorhandene Schwefelsäure aber fällte man nach dem Ansäuern der Flüssigkeit durch Chlorbarium und bestimmte sie gewichtsanalytisch. Rechnete man dann die titrimetrisch gefundene schweflige Säure auf Schwefelsäure um (1 g. $SO_2 = 1{,}250$ g. SO_3) und brachte sie von der Gesammtschwefelsäure in Abzug, so erhielt man die ursprünglich vorhanden gewesene Schwefelsäuremenge.

Fig. 122.

Das Schwefelsäureanhydrid hat die unangenehme Eigenschaft, dass es von Wasser und selbst von alkalischen Flüssigkeiten schwierig vollkommen aufgenommen wird. Aus diesem Grunde bedienten sich Lunge und Salathe eines besonders construirten Absorptionsgefässes, welches bereits S. 224 näher beschrieben worden ist und hier nochmals zur Abbildung (Fig. 122) gelangen möge. Das Gas wurde durch drei derartige Flaschen hindurchgeführt; man beschickte dieselben mit 500 ^{cbcm} $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung derart, dass der grösste Theil derselben schon in die erste Flasche gebracht wurde, während der Rest, mit viel Wasser verdünnt, zur Füllung der beiden anderen Flaschen diente. Nach beendigtem Versuche wurden sämmtliche Flüssigkeiten vereinigt, Röhren und Flaschen mit Wasser nachgespult, auf 1 Liter verdünnt und je zwei Portionen von 100 ^{cbcm} zur Rücktitrirung des Jods, je zwei von 250 ^{cbcm} zur

[1]) G. Lunge u. F. Salathe, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1877, 1824.

Bestimmung der Schwefelsäure in der angegebenen Weise verwendet.

Verfasser dieses hat sich für gleichen Zweck mit bestem Erfolge einer mit chemisch reinem Natriumhydrocarbonat versetzten $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung bedient, welche bedeutend kräftiger absorbirend wirkt. Dieselbe wurde in nahezu 1 ^{m} lange Absorptionsröhren gefüllt, wie solche S. 80 beschrieben und abgebildet worden sind, und der Gasstrom so regulirt, dass die aufsteigenden Blasen eine feine Perlenschnur bildeten. Es reichte dann eine derartige Röhre zur Absorption vollkommen aus, doch wurden sicherheitshalber deren zwei vorgelegt. Dieses Verfahren würde in allen Fällen Anwendung finden können, wo es sich um die Bestimmung von Schwefelsäure neben schwefliger Säure in einem Gasgemenge handelt.

h) Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure beruht durchweg auf dem Vermögen der Alkalien, dieses Gas unter Bildung eines kohlensauren Salzes zu binden. Schon im festen Zustande üben dieselben absorbirende Wirkung aus; in ungleich erhöhtem und beschleunigtem Maasse tritt diese ein bei der Anwendung der caustischen Alkalien im gelösten Zustande. Einmal gebunden, lässt sich die Kohlensäure auch leicht in ein unlösliches Carbonat überführen, dessen Menge man meist titrimetrisch ermittelt.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

a) Durch Absorption und Ermittelung der Gewichtszunahme.

Einen Geissler'schen Kaliapparat mit angesetztem Chlorcalciumrohr (S. 78) füllt man mit concentrirter Kalilauge und bestimmt sein Gewicht. Hierauf leitet man ein bekanntes Volumen des zu untersuchenden Gases in mässig raschem Strom durch die Flüssigkeit, füllt den Apparat nach beendeter Operation mit reiner kohlensäurefreier Luft und bestimmt durch abermalige Wägung die eingetretene Gewichtszunahme. Vor dem Eintritt in den Kaliapparat muss das Gas vollkommen getrocknet werden; zu dem Ende lässt man es durch eine mit concentrirter

Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und hierauf durch ein U-Rohr gehen, welches mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Auch empfiehlt es sich, ein gleiches Rohr an das Ausgangsende des Kaliapparates anzusetzen, um möglicher Wasseranziehung von dieser Seite her vorzubeugen. Das Absaugen des Gases und das gleichzeitige Messen des nicht absorbirbaren Gastheils kann durch einen Aspirator oder eine mit Gasuhr verbundene Wasserluftpumpe erfolgen; genügen verhältnissmässig kleine Volumina zur Untersuchung, so kann man das Gas in einer Messröhre absperren, wie R. Fresenius (S. 84) sie angegeben hat, und die Verdrängung durch einen trockenen, kohlensäurefreien Luftstrom bewirken. 1 g. = 507,35 cbcm CO_2.

b) Durch Ueberführung in kohlensaures Barium.

Eine Auflösung von Chlorbarium versetzt man mit überschüssigem Ammoniak, erhitzt einige Zeit zum Kochen, wobei sich meist etwas kohlensaures Barium abscheidet, lässt absitzen und filtrirt die Flüssigkeit rasch in eine Waschflasche oder in einen Absorptionscylinder, an deren Stelle in diesem Falle auch zweckmässig eine Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen, Zu- und Ableitungsrohr verwendet werden kann. Dieses Gefäss verbindet man einerseits mit der Gasentnahmestelle, andererseits mit einer, verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche, welche zur Rückhaltung des mitgeführten Ammoniaks dient und an die sich der Aspirator anschliesst. Nachdem ein genügendes Gasvolumen durch die Flüssigkeit gesaugt worden ist, verschliesst man die Rohrenden des Absorptionsgefässes durch kurze Stücken Kautschukschlauch, in die man einen kleinen Glasstab geschoben hat, senkt dasselbe in ein Wasserbad und erhält es $1^1/_2$ bis 2 Stunden lang bei Siedetemperatur, worauf man erkalten lässt. Die klare Flüssigkeit giesst man rasch durch ein bedeckt zu haltendes Filter ab, füllt das Gefäss mit Wasser, dem man einige Tropfen kohlensäurefreien Ammoniaks zugesetzt hat, verstopft, schüttelt auf, lässt wieder absitzen, giesst aufs Neue ab, wiederholt dieses Auswaschen durch Decantation noch einmal, bringt sodann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn aus, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser mit saurer Silberlösung klar bleibt, trocknet ihn, verbrennt das Filter gesondert und glüht gelinde. Sollten aus dem Glase die letzten Theilchen des Niederschlags mechanisch nicht zu entfernen sein, so löst man sie, nachdem

das Glas völlig ausgewaschen, in ein wenig verdünnter Salzsäure, fällt mit kohlensaurem Natrium und filtrirt den entstandenen geringen Niederschlag auf einem kleinen besonderen Filterchen ab, welches dann mit dem anderen grösseren zu verbrennen ist. (R. Fresenius.) [1])

$$1\,\text{g. } BaCO_3 = 0{,}2233\,\text{g.} = 113{,}28\ ^{\text{cbcm}}\ CO_2.$$

B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege.

a) Durch Neutralisationsanalyse.

Man verfährt genau wie bei A. b., wendet aber an Stelle von Chlorbarium besser magnesiafreies Chlorcalcium in ammoniakalischer Lösung an. Das beim hinterherigen Kochen der Flüssigkeit sich abscheidende Calciumcarbonat ist dicht und krystallinisch, setzt sich leicht ab und lässt sich ungleich rascher filtriren, als die entsprechende Bariumverbindung. Meist gelingt es, dasselbe durch Decantation auszuwaschen, sodass nur verhältnissmässig wenig Niederschlag auf das Filter gelangt. Diese geringen Mengen spült man nach beendetem Auswaschen zu dem im Absorptionsgefässe verbliebenen Hauptniederschlage zurück, zu welchem Zwecke die Spitze des Filters durchstossen werden muss. Man kann wohl auch das Filter beim Niederschlage belassen, doch ist dies minder empfehlenswerth. Der Niederschlag hält auch bei gutem Auswaschen immer geringe Mengen Ammoniak zurück, die man austreiben muss, indem man den Inhalt des Gefässes eine halbe Stunde lang in gelindem Sieden erhält. (R. Fresenius.) Man fügt nun eine gemessene überschüssige Menge Normalsalzsäure zu und lässt diese an den Wandungen des Gefässes hinfliessen, um auch die daran haftenden Partikel des kohlensauren Calciums zur Lösung zu bringen; durch Erhitzen zum Kochen treibt man endlich die Kohlensäure aus, fügt ein paar Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und misst den Ueberschuss der angewendeten Säure mit Normalkali zurück. Aus der Differenz ergiebt sich die Säuremenge, die zum Auflösen des kohlensauren Calciums erforderlich gewesen war.

$$1\ ^{\text{cbcm}}\ \text{Normalsäure} = 0{,}0220\,\text{g.} = 11{,}16\ ^{\text{cbcm}}\ CO_2.$$

[1]) R. Fresenius, Anleit. z. quantit. chem. Analyse, 6. Aufl., I, 438.

b) Durch Fällungsanalyse.

Man führt die im untersuchten Gase enthaltene Kohlensäure nach A. b. in kohlensaures Barium über, löst dasselbe nach dem Auswaschen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, dampft im Wasserbade zur Trockne, erhitzt das zurückbleibende Chlorbarium einige Zeit auf 120°, um einen etwa anhaftenden Rest von Salzsäure zu entfernen, und löst sodann in Wasser. Die völlig neutrale Lösung wird mit Salpetersäure angesäuert und mit einem gemessenen Ueberschuss von $^1/_{10}$ Normalsilberlösung versetzt; man giebt sodann, ohne das abgeschiedene Chlorsilber abzufiltriren, Eisenalaunlösung zu und misst den Silberüberschuss mit einer titrirten Lösung von Rhodanammonium oder Rhodankalium zurück. (Vergl. Chlorwasserstoff S. 322.)

$$1\ ^{cbcm}\ ^1/_{10}\ \text{Silberlösung} = 0{,}0022\ \text{g.} = 1{,}11\ ^{cbcm}\ CO_2.$$

C. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

Zu dem in einer Gasbürette abgemessenen Gase lässt man Kalilauge treten und ermittelt nach erfolgter Absorption der Kohlensäure die Volumenabnahme. In den meisten Fällen wird man sich zweckmässig der Hempel'schen oder Bunte'schen Gasbürette bedienen können.

$$1\ ^{cbcm} = 0{,}001971\ \text{g.}\ CO_2.$$

Practische Anwendung der Kohlensäure-Bestimmung.

Die Mengen von Kohlensäure, welche die industrielle Thätigkeit des Menschen stetig producirt, sind ganz enorme, und zwar entstammen sie vorwiegend einer und derselben Quelle: der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Heizmaterialien. Bei dem Wesen der Verbrennung, welche ja, wie jeder chemische Act, nach stöchiometrischem Gesetze verläuft, wird selbstverständlich die Kenntniss des Verbrennungsproducts einen Rückschluss auf den Verbrennungsprocess selbst gestatten und hieraus ergiebt sich, von welcher Wichtigkeit in wissenschaftlicher und ökonomischer Beziehung die chemische Untersuchung der sogenannten Rauchgase sein muss. Die Nothwendigkeit der Rauchgasuntersuchung tritt aber noch überzeugender hervor, wenn man bedenkt, unter welchen Complicationen die Verbrennung unserer wichtigsten Heizmaterialien erfolgt. Ist doch schon die Zusammensetzung der fossilen Kohlen, der rohen, wie der verkohlten, eine

sehr wechselnde, die Art ihrer Verbrennung und die Construction der Verbrennungsapparate eine äusserst verschiedene; dazu kommt aber noch, dass wir die Kohle nicht in reinem, sondern in stark mit Stickstoff verdünntem Sauerstoff verbrennen, dass wir, um mit Sicherheit vollkommene Verbrennung zu erlangen, einen in gewissen Grenzen gehaltenen Luftüberschuss anwenden müssen und dass wir leicht Gefahr laufen, neben Kohlensäure, deren Entstehung wir bei jedem derartigen Verbrennungsprocess in erster Linie anstreben müssen, auch Producte der unvollkommenen Verbrennung, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe, zu erzeugen und damit einen Brennmaterialverlust, einen directen pecuniären Schaden, herbeizuführen. Nur bei richtiger Einhaltung aller hier in Frage kommenden Bedingungen wird es möglich werden, eine Feuerungsanlage mit dem höchstmöglichen Nutzeffect zu betreiben, und wenn sie auch nicht allein zum Anhalten dienen können, so geben uns doch die Resultate der Rauchgasanalysen in dieser Hinsicht höchst wichtige Fingerzeige.

Unter den älteren Untersuchungen dieser Art müssen an dieser Stelle vor Allem die classischen Arbeiten R. Bunsen's[1]) hervorgehoben werden, die namentlich die Analyse von Hochofengasen zum Gegenstand hatten. In neuerer Zeit lernte man den Werth derartiger Untersuchungen immer mehr schätzen und dehnte sie in dem Maasse, als die Gasanalyse practische Gestaltung erfuhr, auch aus auf die Gase der Kesselfeuerungen, der Cupol-, Flamm-, Soda-, Pottasche-, Generatoröfen, auf diejenigen der Oefen der keramischen Industrie, Ultramarinfabrikation u. a. m., und man begann, was namentlich von Wichtigkeit ist, aus dem Volumen und der Zusammensetzung jener Gasgemische den Nutzeffect solcher Feuerungsanlagen zu berechnen, wie dies unter anderm hervorgeht aus den ausgezeichneten Arbeiten von A. Scheurer-Kestner[2]), C. Stöckmann[3]), Ad. F. Weinhold[4]), Ferd. Fischer[5]), H. Bunte[6]), H. Seger[7]), welche ganz be-

---

[1]) R. Bunsen, Pogg. Ann. 46, 193, Dingl. pol. J., 71, 321.

[2]) A. Scheurer-Kestner, Dingl. pol. J., 196, 28.

[3]) C. Stöckmann, Die Gase des Hochofens u. der Siemens-Generatoren, Ruhrort 1876.

[4]) Ad. F. Weinhold, Dingl. pol. J., 219, 409.

[5]) Ferd. Fischer, Dingl. pol. J., 221, 468; 227, 171; 228, 65; ferner Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 1558; 1877, 1510.

[6]) H. Bunte, Journ. f. Gasbeleucht., 1878, 62.

[7]) H. Seger, Thonindustrie-Zeitg., 1878, No. 48–52.

deutende Fortschritte auf dem Gebiete der technischen Gasanalyse bekunden. Die Untersuchung speciell der Heiz- und Verbrennungsgase wurde in besonders anerkennenswerther Weise gefördert durch den Vorstand der chemisch-technischen Versuchsanstalt bei der Königlichen Porzellanmanufactur in Berlin, Dr. H. Seger, durch die kürzlich errichtete Heizversuchsstation des polytechnischen Vereins in München [1]) und durch den Verein von Gas- und Wasserfachmännern Deutschlands, dessen Commission für Generatorversuche Dr. H. Bunte mit der Durchführung seiner hochinteressanten Arbeit über die Leistungsfähigkeit der Cokegeneratoren unter verschiedenen Zugverhältnissen betraute.

Der Nutzen der Gasuntersuchung muss Jedem, selbst dem Laien, beim Einblick in einen Vortrag „Ueber Heizversuche", welchen H. Bunte [2]) am 31. März 1879 im technischen Verein in Augsburg gehalten hat, klar werden. Aus demselben wird ersichtlich, dass die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Rauchgase das einfachste und sicherste Mittel darbietet, den Zustand einer Feuerung zu beurtheilen und die Menge der zugeführten Luft zu erkennen. Der Kohlensäuregehalt der Rauchgase giebt direct den Maassstab für die Menge der zugeführten Luft und der in den Schornstein ziehenden Gase; je geringer die Luftmenge, desto grösser ist der Kohlensäuregehalt der Rauchgase. Im Allgemeinen entspricht ein Kohlensäuregehalt von rund

6 Proc. dem 3fachen des theoretischen Luftvolumens
7 „ „ $2^1/_2$ „ „ „ „
9 „ „ 2 „ „ „ „
12 „ „ $1^1/_2$ „ „ „ „
17 „ der theoretischen Luftmenge.

Heizversuche, welche unter Anwendung von Ruhrkohle vorgenommen wurden, ergaben, dass unter sonst gleichen Umständen bei Verminderung des zur Verbrennung verwendeten Luftvolumens vom 4,6fachen auf das 2,3fache, d. h. bei einer Erhöhung des Kohlensäuregehaltes der Rauchgase von 4 auf 8 Proc., der Wärmeverlust durch die heissen Rauchgase von 36 auf 18 Proc. der theoretischen Wärme erniedrigt wurde. Bei abermaliger Er-

---

[1]) Vgl. J. Laurent, Bayr. Ind.- u. Gewerbebl., 1878, Juni- u. Juliheft, 161.

[2]) H. Bunte, Bayr. Ind.- u. Gewerbebl., 1879, Heft 2.

niedrigung des Zuges und Verminderung der Luftzufuhr vom 2,1fachen auf das 1,7fache gingen mit den heissen Rauchgasen 14,7, beziehungsweise 8,4 Proc. der theoretischen Wärme verloren. Bei einer zweiten Versuchsreihe mit Saarkohlen liess sich das Gleiche bemerken; unter sonst gleichen Verhältnissen gingen bei einem durchschnittlichen Kohlensäuregehalt der Gase von 7 Proc., also bei Anwendung des $2^1/_2$fachen Luftvolumens, 19,7 Proc. der theoretischen Verbrennungswärme mit den Rauchgasen verloren, während dieser Verlust nur 10 Proc. betrug, als der Zug vermindert, der durchschnittliche Kohlensäuregehalt der Rauchgase auf 10 Proc. gebracht und nur das 1,7fache des theoretischen Luftvolumens zugeführt wurde. Diese geringe Luftmenge ist aber vollkommen ausreichend für eine gute Verbrennung der Kohlensorten, die hier in Anwendung kamen, jeder weitere Luftüberschuss demnach nur nachtheilig für die Leistung des Brennmaterials. Es geht hieraus zur Genüge hervor, wie wichtig es ist, die Luftmengen nicht über Bedarf zu vergrössern, und wie werthvoll die Ermittelung der zur Verbrennung hinreichenden Luftmenge durch eine Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Rauchgase ist. Die Heizversuchsstation in München hat es sich deshalb zur Aufgabe gemacht, neben der genauen wissenschaftlichen Untersuchung der Verbrennungsgase auch diejenigen Methoden der Rauchgasanalyse weiter auszubilden, welche in der Praxis leicht und sicher angewendet werden können und eine Controle der Feuerungsanlagen ermöglichen.

Was nun das Verfahren bei der Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Rauchgase anlangt, so ist dasselbe durchweg das absorptiometrische (C.) und somit in seiner Handhabung ungemein einfach. Die Kohlensäurebestimmung bildet immer die erste Operation bei einer Rauchgasanalyse und erst wenn sie beendet ist, folgt die Bestimmung der übrigen Gasbestandtheile, also der Reihenfolge nach diejenige des Sauerstoffs, des Kohlenoxyds, des etwa vorhandenen Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe und endlich die des Stickstoffs. Als Absorptionsapparate verwendet man zumeist die bereits beschriebenen Gasbüretten verschiedener Construction, namentlich die von H. Bunte (S. 144) und die von W. Hempel (S. 228) angegebene, zuweilen wohl auch noch die früher vom Verfasser construirte (S. 132) und sehr häufig den Orsat'schen Apparat (S. 162 u. f. und S. 237), welcher gleichzeitig andere Gasbestandtheile zu bestimmen gestattet.

Dieselben Apparate lassen sich selbstverständlich auch in allen den Fällen verwenden, bei denen es sich um die Untersuchung relativ kohlensäurereicher Gasgemische handelt. Derartige Gasgemische, erhalten durch Verbrennung von Coks oder Holzkohle, oder durch Zerlegung kohlensaurer Salze, finden jetzt mannichfaltige Anwendung in der Grossindustrie, z. B. bei der Darstellung der Mineralwässer, in der Zuckerfabrikation, beim Ammoniaksodaprocess, bei der Regeneration des Kalks der Sodarückstände nach Schaffner und Helbig u. a. m. Auch die Gährungskohlensäure, deren man sich namentlich zur Fabrikation des doppelt kohlensauren Natrons bedient, ist hierher zu rechnen. Für die Untersuchung mancher dieser Gasgemische, insbesondere für diejenige der Saturationsgase der Zuckerfabriken, hat man besondere, gewissermaassen stationäre Apparate construirt, unter denen sich namentlich derjenige von C. Scheibler (S. 149) durch Zweckmässigkeit auszeichnet.

In kohlensäurearmen Gasgemischen macht sich die Bestimmung des Gehaltes an Kohlensäure insbesondere dann nöthig, wenn von demselben irgend welche nachtheilige Wirkungen zu fürchten sind. Dies ist z. B. der Fall bei der Anwendung kohlensäurehaltigen Chlorgases zur Darstellung von Chlorkalk [1]), welche die Erzeugung eines hochgradigen Products unmöglich macht. Bei der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg bei Aachen, welche nach Deacon's Verfahren arbeitet, bestimmt man [2]) den Kohlensäuregehalt des Chlorgases auf die Weise, dass man ein bestimmtes Gasvolumen durch ammoniakalische Chlorbariumlösung leitet, nachdem es vorher, um die Salzsäure zu entfernen, eine mit Wasser beschickte Waschflasche passirt hatte. Nach beendeter Absorption wird die Flüssigkeit erhitzt, das kohlensaure Barium abfiltrirt und mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, worauf man es entweder direct glüht und wägt, oder es in Chlorwasserstoffsäure auflöst und in schwefelsaures Barium überführt. Aus dem Gewichte des geglühten Niederschlags berechnet man die Kohlensäure in Grammen (1 g. $BaSO_4$ = 0,1888 g. CO_2) und stellt die Vergleiche mit je 20 Liter in den Aspirator übergetretenen Gases an.

---

[1]) Vergl. Ferd. Hurter, Beitrag zur Technologie des Chlorkalks, Dingl. pol. J., 223, 417; 224, 71; Wagner's J. B., 1877, 322.

[2]) Rob. Hasenclever, Gefäll. brieff. Mitth.

Auch der Kohlensäuregehalt des Leuchtgases unterliegt, namentlich bei grösseren Gaswerken, häufig der Bestimmung. Enthalten, wie E. von Meyer [1]) nachgewiesen hat, die Steinkohlen schon ursprünglich Kohlensäure fertig eingeschlossen, so wird ein anderer und grösserer Theil derselben beim Vergasungsprocess erzeugt. Im Rohgase finden sich nach F. Tieftrunk [2]) bei den Berliner Werken 4,5 Vol. Proc. (bei 15°); in den Scrubbern sinkt dieser Gehalt auf 3,6 Vol. Proc.; im gereinigten Gase sind noch durchschnittlich 2,7 Vol. Proc. enthalten. Als nicht brennbarer Körper nimmt die Kohlensäure auch an der Verbrennung nicht Theil, sondern raubt der Flamme durch Kohlenoxydbildung weissglühenden Kohlenstoff. Die Abnahme der Leuchtkraft dadurch ist jedoch nicht so bedeutend, als man zu glauben geneigt ist. Als Mittel mehrfacher Versuche, die Leuchtkraft des Berliner Gases mit 2,1 Vol. Proc. und ohne alle Kohlensäure zu bestimmen, fand Tieftrunk, dass das Gas um 1,1 Kerze heller leuchtete, wenn ihm die Kohlensäure entzogen ward. 1 Vol. Proc. Kohlensäure entzieht mithin einem Leuchtgase von 17 Kerzen Helligkeit 0,5 Kerze; nach anderer Mittheilung raubt aber 1 Proc. Kohlensäure einem Leuchtgase von 12 Kerzen $^4/_5$ Kerze und dem früher üblichen Holzgase sogar 1 Kerze, woraus hervorgeht, dass sich verschiedene Gasarten in dieser Richtung verschieden verhalten.

Die Bestimmung der Kohlensäure im Leuchtgase und in Generatorgasen erfolgt ebenfalls zumeist auf absorptiometrischem Wege (C.), und zwar hat man für dieselbe besondere Apparate construirt, von denen besonders der von Fr. Rüdorff angegebene (S. 115) Anwendung findet. Zu erwähnen sind ferner die Apparate von W. Oechelhäuser [3]) und von Herm. Wählert [4]), die gleichem Zwecke dienen. Harcourt hat den Kohlensäuregehalt des Leuchtgases nach dem Grade der Trübung zu bemessen gesucht, welchen dasselbe erzeugt, wenn es durch klares Barytwasser geleitet wird. Er bedient sich hierbei des zur Be-

---

[1]) E. von Meyer, Journ. f. pract. Chemie, N. F., 5, 144 u. 407.

[2]) F. Tieftrunk, Verh. zur Beförd. des Gewerbfl. in Preussen, 1876, V Beilage, XXXVII; Dingl. pol. J., 222, 560.

[3]) W. Oechelhäuser, Journ. f. Gasbeleucht., 1866, 339; N. H. Schilling, Handb. der Steinkohlengas-Beleucht., 3. Aufl., 91.

[4]) Herm. Wählert, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1868, 58.

stimmung des Schwefelwasserstoffs verwendeten Apparates (S. 342) und benutzt als Musterflüssigkeit eine Bariumhydroxydlösung von bekanntem Gehalte, welche vorher durch Einleiten von Kohlensäuregas eben zur Ausfällung gebracht worden war. Die mit Flüssigkeit gefüllten Gläser werden des besseren Vergleichs halber in diesem Falle vor eine schwarze Wand gestellt und zeitweilig umgeschüttelt.

Unter den natürlichen Kohlensäure-Exhalationen sind es namentlich die sogenannten schweren Wetter der Steinkohlengruben, welche der Untersuchung unterliegen müssen, weil von dem Grade ihrer Aufhäufung das Wohlbefinden der Belegschaft abhängig ist und weil derselbe einen Maassstab für die Wirksamkeit der Ventilationseinrichtungen abgiebt. Das Kohlensäurequantum, welches sich in den Steinkohlenbergwerken entwickelt, ist zuweilen so bedeutend, dass ihm gegenüber die durch Athmung, Beleuchtung und aus Sprengstoffen entwickelte Menge Kohlensäure fast verschwindet. So ergiebt sich aus der ausgezeichneten Arbeit von B. R. Förster und R. Hausse [1]), dass bei den Königlichen Steinkohlenwerken im Plauenschen Grunde bei Dresden nur ungefähr $^1/_{20}$ der ganzen in der Grube sich entwickelnden Kohlensäure durch das Athmen und Lichterbrennen der Belegschaft erzeugt wird, wogegen $^{19}/_{20}$ jener Kohlensäureentwicklung durch andere Ursachen herbeigeführt werden. Bei den gedachten Werken geschieht die Bestimmung des Kohlensäure- und gleichzeitig diejenige des Sauerstoffgehalts mit Hilfe eines Orsat-Fischer'schen Apparates (bezogen von W. Apel in Göttingen), welcher, seinem Zwecke entsprechend, nur zwei Absorptionsgefässe besitzt, deren eines mit Kalilauge, deren anderes mit alkalischer Pyrogallussäure gefüllt ist.

Ein wichtiges und vielbearbeitetes Capitel bildet die Bestimmung der Kohlensäure in der Atmosphäre und in der Athmungsluft. Bei dieser handelt es sich zumeist um verhältnissmässig geringe Kohlensäuremengen und es setzt dieselbe deshalb die Anwendung besonders construirter Apparate voraus.

Der normale Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft

---

[1]) B. R. Förster und R. Hausse, Beobachtungen über die Beschaffenheit und Bewegung der Grubenluft bei den Königlichen Steinkohlenwerken im Plauenschen Grunde, sowie Allgemeines über Grubenventilation. Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königreiche Sachsen, 1879.

wurde bisher auf Grund der von Saussure [1]) und Brunner [2]) ausgeführten Untersuchungen zu $\frac{4}{10000}$ bis $\frac{6}{10000}$ angenommen; vor Kurzem ist derselbe jedoch durch J. Reiset [3]) aufs Neue bestimmt worden und zwar mit abweichendem Ergebniss. Unter Anwendung eines Aspirators von 600 Liter Inhalt liess Reiset ein entsprechend grosses Luftvolumen durch eine titrirte Lösung von Bariumhydroxyd gehen und fand als Mittel aus 92 Messungen, welche in der Zeit vom 9. September 1872 bis zum 20. August 1873 auf einer 8 km von Dieppe, 96 m hoch gelegenen Feldstation vorgenommen wurden, bei 0° t und 760 mm Druck einen Kohlensäuregehalt von 2,942 Vol. in 10000 Vol. Luft. Die Schwankungen waren sehr geringe; ein Gehalt von $\frac{4}{10000}$ wurde nie erreicht und unter verschiedenen Bedingungen überschritten die äussersten Variationen nie den Werth von $\frac{3}{10000}$. Andere Messungen ergaben in je 10000 Vol. Luft folgende Gehalte an Kohlensäure:

In einem jungen, gut belaubten Walde: 2,917 Vol. (Normal-Feldstation 2,902 Vol.)

In einem Felde mit blühendem, rothem Klee: 2,898 Vol. (Normal-Feldstation 2,915 Vol.)

In einem Gerstenfelde in voller Vegetation: 2,819 Vol. (Normal-Feldstation 2,933 Vol.)

In der Nähe einer Heerde weidender Hammel: 3,178 Vol.

Vigny-Strasse, in der Nähe des Park Monceau in Paris: 3,027 Vol.

Nach diesen anscheinend sehr gründlichen Untersuchungen ist man berechtigt, den normalen Kohlensäuregehalt der Luft zu 2,942 Vol. oder rund zu 3 Vol. in 10000 Vol. anzunehmen.

Der an sich geringe Kohlensäuregehalt der Luft erhöht sich häufig in bedenklicher, gesundheitsschädlicher Weise durch die Zuführung von Verbrennungsgasen, die unseren Feuerungsherden entstammen, durch die von Verwesungsgasen und diejenige der Athmungsproducte animalischer Geschöpfe. Letzteres ist namentlich der Fall in bewohnten Räumen, in denen nicht für genügende Lüftung Sorge getragen ist, und in gewissem Grade kann somit der Kohlensäuregehalt eines Wohnraums den Maassstab für dessen Ventilation abgeben.

---

[1]) Saussure, Pogg. Ann., 19, 391.
[2]) Brunner, Pogg. Ann., 24, 569.
[3]) J. Reiset, Compt. rend. t. LXXXVIII, 1007.

Man kann annehmen, dass eine Luft, welche 20 Vol. Proc. Kohlensäure enthält, nicht mehr im Stande ist, die Verbrennung zu unterhalten. Schon bei viel niedrigerem Kohlensäuregehalte wird sie untauglich für die Athmung, sodass eine Zimmerluft mit mehr als 0,1 Vol. Proc. Kohlensäure als verdorben, wenn auch noch lange nicht als unathembar zu betrachten ist. Der Ventilation fällt somit die wichtige Aufgabe zu, die durch Athmung und Verbrennung, insbesondere auch die durch die Verbrennung unserer Leuchtmaterialien entstandene Kohlensäure stetig zu beseitigen und den Kohlensäuregehalt der Zimmerluft möglichst auf denjenigen der freien Atmosphäre herabzuziehen. Dass unsere Ventilationseinrichtungen dieses Ziel nicht immer genügend erreichen lassen, hat man leider oft genug Gelegenheit wahrzunehmen, und erst kürzlich wieder wurde rügend bemerkt [1]), dass von den Baumeistern derartiger Anlagen oft ein recht geringes Verständniss an den Tag gelegt werde, indem nicht selten der Zuführungs- oder der Abführungscanal fehle, oder beide im gegenseitigen Verhältnisse ihrer Querschnitte arg differirten, oder der Abführungscanal nicht in Verbindung mit der Heizung gebracht sei.

Von den Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft mögen folgende hervorgehoben werden:

M. v. Pettenkofer's Methode [2]) beruht darauf, dass man zu einem grösseren, bekannten Volumen Luft eine gemessene Menge titrirten Barytwassers setzt, die Kohlensäure zur Absorption bringt, den ausgeschiedenen kohlensauren Baryt sich absetzen lässt und hierauf einen Theil der geklärten Flüssigkeit aufs Neue titrirt. Die Titerdifferenz entspricht der Menge der vorhanden gewesenen Kohlensäure.

Das verwendete Barytwasser muss absolut alkalifrei sein; man stellt es in der Weise dar, dass man 7 g. krystallisirtes Bariumhydroxyd und 1 g. Chlorbarium in Wasser lösst, die Flüssigkeit auf 1 Liter verdünnt und sie nach dem Durchschütteln der Abklärung überlässt.

Das Abmessen der Luft erfolgt in einer Flasche mit gut ein-

---

[1]) Neunter Jahresbericht d. Landes-Medicinal-Collegiums über das Medicinalwesen im Königreich Sachsen, 1877.

[2]) M. v. Pettenkofer, Abhandl. d. naturwissenschaftlich-technischen Commission bei d. bayr. Akademie d. Wissensch., 2, 1.

geriebenem Stöpsel von etwa 6 Liter Inhalt. Dieselbe wird ein-für allemal sorgfältig mit Wasser ausgemessen oder ausgewogen und ihr Inhalt mit dem Schreibdiamant auf der Flaschenwandung verzeichnet.

Zur Füllung der Flasche bedient man sich eines gewöhnlichen Handblasebalgs, an dessen Spitze mittelst einer Schlauchverbindung ein Glasrohr von solcher Länge angesetzt worden ist, dass dasselbe auf den Boden der Flasche reicht. Man bläst so lange von der zu untersuchenden Luft in die Flasche ein, bis etwa das Fünffache von deren Inhalt hindurchgegangen ist. Um dies annähernd bemessen zu können, ermittelt man das Luftvolumen, welches der Blasebalg bei jedem Spiele liefert, indem man die ausgeblasene Luft unter einer mit Wasser gefüllten calibrirten Glasglocke austreten lässt. Wäre z. B. die Capacität des Blasbalgs zu annähernd 0,5 Liter gefunden worden, so würde man 60 Mal zu blasen haben, um die Flasche fünf Mal zu füllen.

Sobald man die Füllung der Flasche mit der zu untersuchenden Luft bewerkstelligt hat, misst man mit Hilfe einer Pipette von entsprechender Länge 50 ^{cbcm} Barytwasser ab, lässt sie am Boden der Flasche ausfliessen und setzt nach Entfernung der Pipette den mit etwas Talg bestrichenen Stopfen auf, worauf man Temperatur und Barometerstand notirt. Unter zeitweiligem Umschütteln lässt man nun die Flasche eine halbe Stunde lang stehen, um alle vorhandene Kohlensäure zur Absorption zu bringen.

Man giesst jetzt die mit der Luft durchgeschüttelte Flüssigkeit mittelst eines Trichters in ein kleines Fläschchen über, welches davon nahezu gefüllt wird, und verschliesst dieses sofort mit einem Gummipfropfen. Nach kurzem Stehen hat der Niederschlag von kohlensaurem Barium sich abgesetzt und man kann nun einen Theil der darüberstehenden klaren Flüssigkeit mit der Pipette abheben und sie mit $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure [1]) titriren. In gleicher Weise hatte man vorher das ursprüngliche Barytwasser titrirt; man verwendet zu diesen Bestimmungen gewöhnlich 20 ^{cbcm} Flüssigkeit und setzt beim Titriren einen geeigneten Indicator zu.

Die Rechnung erhellt am besten aus einem Beispiel. 1 ^{cbcm} $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure entspricht 0,00765 g. BaO oder 0,0022 g.

---

[1]) v. Pettenkofer bedient sich statt dessen einer Oxalsäurelösung mit 2,8636 g. im Liter, von der 1 ^{cbcm} 0,001 g. CO_2 entspricht.

= 1,116 cbcm CO_2. Angenommen, je 20 cbcm Barytwasser hätten erfordert

vorher 8,8 cbcm $^1/_{10}$ Normalsäure
nachher 7,4 „ „ „
Differenz 1,4.

Zu dem angewendeten Gasvolumen waren jedoch nicht 20, sondern 50 cbcm Barytwasser gesetzt worden; auf diese würde mithin die beobachtete Differenz 3,5 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure = 3,9 cbcm CO_2 betragen und dieses Volumen Kohlensäure war in dem angewendeten Volumen Luft enthalten.

Um jedoch zu richtigen, namentlich auch vergleichbaren Resultaten zu gelangen, muss man in diesem Falle, wo es sich überdiess häufig um sehr geringe Gehalte handelt, den Einfluss der Temperatur- und Druckschwankungen in Rücksicht ziehen, also die entsprechende Correctur vornehmen.

Angenommen, der Inhalt der angewendeten Flasche habe 6415 cbcm betragen; von diesem Volumen sind 50 cbcm, als dasjenige des eingefüllten Barytwassers, in Abzug zu bringen, es gelangten also in Wirklichkeit nur 6415—50 cbcm = 6368 cbcm Luft zur Untersuchung. Diese sollen beispielsweise gemessen worden sein bei einem Barometerstande von 741 mm und einer Temperatur von 18° im feuchten Zustande; es entspricht dann ihr corrigirtes Volumen 5701 cbcm. Das Resultat der Untersuchung ist somit, dass in 5701 cbcm Luft 3,9 cbcm = 0,068 Vol. Proc. oder in 10000 Vol. 6,8 Vol. Kohlensäure enthalten waren.

In ähnlicher Weise nahm v. Pettenkofer Kohlensäurebestimmungen in der ausgeathmeten Luft vor, als er seine berühmten Untersuchungen über die Respiration durchführte. [1]) Da jedoch in diesem Falle die Absorption der Kohlensäure eine continuirliche sein und so lange andauern musste, als der Respirationsversuch währte, so wurde die Luft durch eine oder mehrere Absorptionsröhren (S. 80, Fig. 42) geleitet, welche mit titrirtem Barytwasser gefüllt waren, und hierauf in einer Gasuhr (S. 98, Fig. 49 bis 52) gemessen.

H. Fleck hat für die Absorption der atmosphärischen Kohlensäure den S. 75 (Fig. 34) beschriebenen Waschapparat empfohlen, an dessen tiefster Stelle der kohlensaure Baryt sich sehr gut absetzt.

---

[1]) M. v. Pettenkofer, Ann. d. Chemie u. Pharm., Suppl. 2, 1.

W. Hesse's Methode.[1]) Dieselbe gewährt gegenüber der v. Pettenkofer'schen Methode, die ihr zu Grunde liegt, die grossen Vortheile, die Kohlensäurebestimmung erheblich zu vereinfachen, abzukürzen und im Untersuchungsraume selbst zu Ende führen zu können, wodurch ihre Vornahme in viel grösserem Umfange als bisher ermöglicht wird. Durch die Verminderung der zu untersuchenden Luftvolumina wurde es möglich, den Untersuchungsapparat so zu verkleinern, dass man ihn bequem bei sich führen kann, ohne deshalb in der Zahl der Untersuchungen beschränkt zu sein.

Der erforderliche Apparat zerfällt in einen stationären und einen transportablen Theil.

A. Der im Laboratorium befindliche Reserve-Apparat umfasst folgende Gegenstände:

1) Einen mehrere Liter fassenden Glasballon mit concentrirtem Barytwasser. Man giebt etwa 1 k. Bariumhydroxyd nebst 50 g. Chlorbarium auf 4 bis 5 k. destill. Wasser. Der Verbrauch wird je nach Bedarf durch Zugabe von Wasser gedeckt, so lange sich letzteres aus dem im Ueberschuss vorhandenen Material sättigt.

2) Eine Flasche mit verdünntem Barytwasser, die mit einer Vorlage zur Decarbonisirung der eindringenden Luft versehen ist. Es besteht dieselbe aus einem Glaskölbchen, das mit concentrirter Kalilauge getränkte Bimsteinstückchen enthält (Fig. 123). Das verdünnte Barytwasser wird hergestellt, indem man auf je 1 Liter Wasser etwa 30 ^{cbcm} conc. Barytwasser giebt, oder auch direct, indem man 1,7 g. eines Gemisches von Bariumhydroxyd und Chlorbarium (20 : 1) in 1 Liter dest. Wasser löst.

3) Eine Flasche Oxalsäurelösung und zwar 5,6325 g. kryst. Oxalsäure zu 1 Liter Wasser. 1 ^{cbcm} = 1 ^{cbcm} CO_2.

4) Eine Flasche Rosolsäurelösung, 1 Theil Rosolsäure auf 250 Theile Alkohol.

B. Der transportable Apparat enthält:

1) Fünf starkwandige, konische Erlenmayer'sche Kochflaschen von $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{12}$ und $^1/_{16}$ Liter Inhalt mit gut passenden, doppelt durchbohrten Gummipfropfen. Jede der ersten vier Flaschen wird an der Stelle geeicht, bis zu welcher der für

---

[1]) Dr. W. Hesse, Anleit. z. Bestimmung d. Kohlensäure in der Luft, nebst einer Beschreibung des hierzu nöthigen Apparats; Eulenberg's Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medicin u. öffentl. Sanitätswesen, N. F. XXXI, 2.

sie passende Pfropfen eindringt, und ihr Inhalt mit dem Schreibdiamant auf der äusseren Wandung verzeichnet. Zu jedem der ersten vier Kolben gehören zwei in die Durchbohrungen des Pfropfens passende Glasstäbchen von 3 bis 5 ^{cm} Länge, die oben eine knopfartige Verbreiterung besitzen und unten gut abgerundet sind.

2) Eine starkwandige 10 ^{cbcm}-Pipette.

3) Eine Bürette von 10 bis 15 ^{cbcm} Inhalt, in $^{1}/_{10}$ ^{cbcm} getheilt, mit Glashahn und 7 bis 10 ^{cm} lang ausgezogener Spitze.

4) Eine 300 ^{cbcm} haltende Flasche mit verdünntem Barytwasser mit Schutzvorlage (wie bei A. 2). Dieselbe füllt sich, mit der im Laboratorium befindlichen, verdünntes Barytwasser

Fig. 123.

enthaltenden grossen Reserveflasche in Verbindung gebracht, durch deren Heberrohr von selbst (Fig. 123). Vor Beginn der Untersuchung werden dem Barytwasser einige Tropfen Rosolsäurelösung zugesetzt. Je schwächer die Färbung, desto schärfer die Reaction, doch darf die Färbung nicht so schwach sein, dass sie undeutlich wird. Die geeignete Röthung erhält sich ca. 3 Tage lang, dann blasst sie so weit ab, dass wieder einige Tropfen Rosolsäurelösung zugesetzt werden müssen.

5) Eine Flasche zu $^{1}/_{4}$ Liter mit verdünnter Oxalsäure. Die Verdünnung wird so hergestellt, dass in den auf 250 ^{cbcm} geeichten Kolben 25 ^{cbcm} der titrirten Oxalsäurelösung gegeben werden, worauf man bis zur Marke Wasser auffüllt.

6) Ein Thermometer.

7) Ein Barometer (kleines Aneroïd).

Die dem transportablen Apparate zugegebenen Maassflüssigkeiten reichen hin, um 30 Einzelbestimmungen, also, einschliesslich jedesmaliger Controlbestimmung und Titerstellung, mindestens 10 Untersuchungen vorzunehmen. [1])

Hinsichtlich der Ausführung von Kohlensäurebestimmungen nach dem Hesse'schen Verfahren muss vorerst bemerkt werden, dass jede Bestimmung eine doppelte, mit verschieden grossen Luftvolumina vorgenommene ist. Demgemäss werden, je nachdem man einen kleineren oder einen grösseren Kohlensäuregehalt in der Luft zu vermuthen Ursache hat, Flaschen von $^1/_2$ und $^1/_4$ oder von $^1/_4$ und $^1/_8$, beziehentlich $^1/_4$ und $^1/_{12}$ Liter Inhalt zur Entnahme der Luftprobe verwendet. Diese erfolgt in der Weise, dass man die am Untersuchungsplatze aufgestellten Kolben bis an den Rand mit Wasser füllt, welches die Temperatur des Raumes hat, sie sodann wieder entleert und mit destillirtem Wasser nachspült, bei welcher Operation man sich nur davor zu hüten hat, dass keine Erwärmung der Kolben durch die Hand stattfindet und dass keine Athemluft in dieselben gelangt.

Um die Absorption der Kohlensäure zu bewerkstelligen, steckt màn eine 10 ^{cbcm}-Pipette durch die eine Oeffnung des Verschlusspfropfens des Kolbens, spült sie mit einer kleinen Quantität angesaugten Barytwassers aus, saugt sie hierauf mit solchem bis zur Marke voll, setzt den Pfropfen sammt der Pipette auf den Kolben auf und lässt die Flüssigkeit auslaufen, wobei die zweite Oeffnung des Pfropfens mit dem Finger oder mit einem eingeschobenen Glasstäbchen so weit verkleinert wird, dass die verdrängte Luft eben entweichen kann. Hierauf wird der Glasstab dicht aufgesetzt und auch die andere Oeffnung in gleicher Weise verschlossen, nachdem man die Pipette durch Erwärmen mit der Hand zum vollkommenen Ablaufen gebracht und sodann entfernt hatte. In gleicher Weise verfährt man mit einem zweiten Kolben von anderer Capacität. Unter zeitweiligem Umschwenken lässt man nun beide Gefässe einige Zeit stehen und bestimmt inmittelst den Wirkungswerth des Barytwassers.

Die Titerbestimmung wird derart vorgenommen, dass man in das oben erwähnte ungeeichte Kölbchen von $^1/_{16}$ Liter Inhalt nahezu so viel titrirte Oxalsäurelösung bringt, als bei der letzten

---

[1]) Der Hesse'sche Apparat ist complet und zu mässigem Preise von Emil Keller in Schwarzenberg (Sachsen) zu beziehen.

Beobachtung verbraucht worden war, und sodann 10 ^{ccm} des zu untersuchenden Barytwassers mitten hineinfliessen lässt. Dann erst wird die Neutralisation durch weiteres Zutropfenlassen von Oxalsäurelösung vervollständigt und der Gesammtverbrauch an letzterer ermittelt. Es hat dieser Weg den Vortheil, dass man selbst in einer stark kohlensäurehaltigen Atmosphäre den Titer mit grosser Genauigkeit bestimmen kann, da die Flüssigkeit nie einen genügenden Grad von Alkalescenz erreicht, um nennenswerthe Mengen von Kohlensäure aus der Luft zu absorbiren.

Fig. 124.

Beim Titriren des mit Luft geschüttelten Barytwassers verzichtet man auf die vorherige Entfernung des kohlensauren Bariums, indem man auf folgende Art verfährt: Man entfernt den einen Glasstab aus dem Gummistopfen und ersetzt ihn sofort durch die Spitze der bereits mit Oxalsäurelösung gefüllten Bürette, dafür Sorge tragend, dass diese Spitze möglichst tief in das Innere der Flasche reicht (Fig. 124). Hierauf öffnet man den Hahn der Bürette und lässt die Oxalsäure erst rascher, zuletzt tropfenweise ausfliessen, wobei man den im Inneren des Gefässes entstehenden Ueberdruck, falls er den weiteren Ausfluss hindern sollte, durch momentanes Lüften des Glasstopfens aufhebt. Sobald der Eintritt vollkommener Entfärbung die Vollendung der Neutralisation anzeigt, notirt man den Stand der Bürette und titrirt hierauf in gleicher Weise den Inhalt des zweiten Kolbens.

Es liegt auf der Hand, dass bei niedrigen Kohlensäuregehalten die Genauigkeit der Untersuchungs-Ergebnisse um so grösser ist, je grössere Volumina an Luft angewendet werden, und deshalb bedient sich Hesse in allen Fällen, wo der Kohlensäuregehalt vermuthlich unter dem Grenzwerth für bewohnte Räume liegt, wie z. B. im Freien und überall da, wo es auf grösste Genauigkeit ankommt, einer Flasche von $^3/_4$ oder 1 Liter

Inhalt. Natürlich muss der Barytwasserzusatz immer so bemessen werden, dass bis zum Ende der Operation ein Ueberschuss von Bariumhydroxyd vorhanden ist. Die geringe Menge Kohlensäure, welche das Barytwasser beim Einfliessen in den Kolben aus der durch dasselbe verdrängten Luft aufnimmt, kommt ausser Betracht.

Um das beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Grundluft und der Mauerluft anzuwenden, bedient sich Hesse des in Fig. 125 abgebildeten

Fig. 125.

Apparats. Mittelst einer Kautschukpumpe wird die Grundluft durch den Kolben gesaugt, worauf man die Leitungsröhren entfernt und in die Oeffnungen des Kautschukstöpsels Glasstäbchen einschiebt. Die Titrirung erfolgt in der früheren Weise, nur bedarf man concentrirterer Reagentien. So bediente sich Hesse bei Untersuchung der Gräberluft [1]) eines zehnmal so starken Barytwassers (10 ^{cbcm} = ca. 10 ^{cbcm} Oxalsäurelösung A. 3. = 10 ^{cbcm} CO_2).

---

[1]) Vergl. hierüber auch Jahresber. d. chem. Centralstelle f. Gesundheitspflege in Dresden, III, 4 u. 5.

Bei der Berechnung der Analyse wird das angewendete Luftvolumen, richtigen Vergleichs halber, auf Normaldruck und Normaltemperatur reducirt. Da diese Rechnung immer etwas umständlich und zeitraubend ist, so hat sich Hesse das Verdienst erworben, eine Tabelle [1]) herauszugeben, welche die Zahlen enthält, mit denen die im unreducirten Luftvolumen gefundene Kohlensäuregrösse zu multipliciren ist. Für jeden Temperaturgrad enthält die Tabelle den zu einem beliebigen Barometerstande gehörigen Multiplicator. Im Uebrigen empfiehlt Hesse folgenden Gang der Berechnung:

1) Reduction auf 0° C.:

Der Ausdehnungscoefficient für Gase ist von 0—100° C. = 0,3665, demnach für jeden Grad Cels. 0,003665;

aus 1 cbcm Luft wird also bei einer Temperaturerhöhung von 0 auf 1° C.: $1 + 0{,}003665$ cbcm,

aus v wird bei einer Temperaturerhöhung von 0 auf t° C.: $v\,(1 + 0{,}003665\,t)$;

umgekehrt wird

aus $1 + 0{,}003665$ cbcm Luft bei einer Temperaturerniedrigung von 1 auf 0° C.: 1 cbcm,

„ $v\,(1 + 0{,}003665\,t)$ „ „ Temperaturerniedrigung von t auf 0° C.: v,

„ 1 . . . . . $\dfrac{v}{v\,(1 + 0{,}003665\,t)}$,

„ v . . . . $\dfrac{vv}{v\,(1 + 0{,}003665\,t)} = \dfrac{v}{1 + 0{,}003665\,t}$.

Bezeichnet man das auf 0° C. reducirte Volum mit v_0, so ist:

$$v_0 = \frac{v}{1 + 0{,}003665\,t}.$$

2) Reduction auf 760 mm Quecksilberdruck:

Da sich die Volume umgekehrt wie die Drucke verhalten, die auf ihnen lasten, so ergiebt sich, wenn man mit v das angewandte Volum, mit v_1 das auf den Meeresspiegel reducirte Volum, mit b den abgelesenen Barometerstand, mit b_1 den Barometerstand am Meeresspiegel bezeichnet,

$$v : v_1 = b_1 : b \text{ oder } v_1 = \frac{vb}{b_1} = \frac{vb}{760}.$$

---

[1]) Dr. med. Walter Hesse, Tabellen zur Reduction eines Gasvolumens auf 0° Temperatur und 760 mm Luftdruck. Braunschweig 1879.

Setzt man in diese Gleichung für v den vorhin für die Temperatur-Reduction gefundenen Werth ein, so erhält man:

$$v_{01} = \frac{v}{\frac{1+0{,}003665\,t}{760}}\,b = \frac{vb}{760(1+0{,}003665\,t)}.$$

Ist z. B. $v = 556$ cbcm, $b = 740$ mm, $t = 16°$ C., so ist:

$$v_{01}\text{ (das auf 0° C. und 760 mm reduc. Volum)} = \frac{556 \cdot 740}{760\,(1+0{,}003665 \cdot 16)}\text{ cbcm}.$$

Bei Temperaturen unter 0° C. verändert sich die Formel so, dass

$$v_{01} = \frac{vb\,(1+0{,}003665\,t)}{760}.$$

Ist z. B. $V = 223$ cbcm, $t = 19°$, $b = 739$ mm, der Titer 11,5 und der Oxalsäureverbrauch im Versuch 6,2 cbcm, so sind 11,5 — 6,2 = 5,3 cbcm Oxalsäure weniger bis zum Eintritt der Neutralisation der Flüssigkeit verwendet worden, die 0,53 cbcm CO_2 entsprechen, und es ergiebt sich die Gleichung:

$$(223—10)\ ^1)\ 213 : 0{,}53 = 1000 : x,$$
$$x = 2{,}49\text{ cbcm (im unreducirten Lit.)};$$

der der Temperatur und dem Barometerstande entsprechende Multiplicator ist 1,100; folglich sind im reduc. Lit. 2,49 · 1,100 = 2,7 cbcm, oder in der untersuchten Luft 2,7 p. m. CO_2 vorhanden.

¼ bis ½ Stunde genügt, um die ganze Operation der Kohlensäurebestimmung einschliesslich der Controlbestimmung und Berechnung zu vollenden. Hesse empfiehlt zur Eintragung der Resultate folgendes Schema [2]), welches einige Beispiele [3]) enthält:

---

[1]) Abzug vom Volum für das zugesetzte Barytwasser.

[2]) Hierbei ist h: Tagesstunde,
t: Temperatur in Celsius-Graden,
b: Barometerstand in mm Quecksilber,
V: Volum der Glaskolben,
Bw.: zugefügtes Barytwasser in cbcm,
Titer 9,35 : 10 cbcm Bw. = 9,35 cbcm Oxs. = 0,935 cbcm CO_2,
Oxs.: verbrauchte Oxalsäurelösung in cbcm,
CO_2 unreduc.: Kohlensäuregehalt im unreducirten Lit. in cbcm,
CO_2 reducirt: Kohlensäuregehalt im reducirten Lit. = p. m.
r. F.: relative Feuchtigkeit in Procenten.

[3]) Die Beispiele zeigen, wie selbst unter den verschiedensten Modificationen gut übereinstimmende Resultate erzielt werden; die Berechnungen wurden mit Hilfe von Logarithmen ausgeführt, aber nur eine Decimale in die Tabelle eingetragen.

Datum.	Ort.	Haus-Nummer.	Stockwerk.	Zahl der Stubenbewohner.	h	t	b	V	Bw.	Titer.	Oxs.	CO_2 unreducirt.	Multiplicator.	CO_2 reducirt.	r. F.	Bemerkungen.
18. 12. 78.	Schwarzenberg.	Pfarre	pt.	68	3 Nm.	22	710,5	984	40	27,1	28,0	8,6	1,156	9,9	73	nach zweistündigem Confirmanden-Unterricht.
								787	35		29,4	8,7		10,1		
								556	30		36,0	8,6		10,0		
								261	15		19,4	8,6		10,0		
								136	15		30,3	8,9		9,9		
4. 1. 79.	„	Bad	I.	3	8^{30} Nm.	17	716,0	556	15	9,3	3,75	1,9	1,128	2,2	—	—
								261	15		8,7	2,1		2,4		
								136	15		11,5	2,0		2,3		
5. 1. 79.	„	Luft aus d. Freien		—	12 M.	?	722,0	984	15	9,3	11,3	0,27	1,134	0,3	—	bei 21° im Zimmer titrirt.
								261	15		13,3	0,26		0,3		
19. 1. 79.	„	Bad	I.	1	8 Vm.	17	732,0	984	10	9,35	4,1	0,5	1,103	0,6	—	—
								556	10		6,2	0,6		0,6		
								136	10		8,65	0,6		0,6		
27. 6. 79.	Schneeberg.	Apotheke	pt.	2	2^{45} Nm.	19	726,0	611	10	11,675	6,9	0,8	1,120	0,9	—	—
								279	10		9,6	0,8		0,9		

G. Lunge's Methode. [1]) In einem am 18. Januar 1877 in Zürich gehaltenen Vortrage, in welchem er sich über die Wichtigkeit einer guten Ventilation und die vielfachen Versündigungen dagegen ausspricht, theilt G. Lunge mehrere Methoden zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Zimmerluft mit, welche allerdings nur annähernd richtiges Resultat geben, dafür aber so einfach in der Ausführung sind, dass sie von Jedermann gehandhabt werden können.

Für die eine dieser Methoden bedarf man sechs gewöhnliche, mit weichem Korkstopfen verschliessbare Glasflaschen von ohngefähr 450, 350, 300, 250, 200 und 150 cbcm Inhalt, welche mittelst eines Blasebalgs mit der zu untersuchenden Zimmerluft gefüllt werden. Man bringt sodann in jede derselben 15 cbcm klares Kalkwasser, setzt die Stopfen auf und schüttelt um. Man beobachtet nun, in welcher Flasche Trübung eingetreten ist, und zwar entspricht annähernd die Entstehung einer Trübung in der Flasche von

450	cbcm	Inhalt	4 bis 5	Vol.	CO_2	in	10000	Vol.	Luft
350	,,	,,	7	,,	,,	,,	,,	,,	,,
300	,,	,,	8	,,	,,	,,	,,	,,	,,
250	,,	,,	10	,,	,,	,,	,,	,,	,,
200	,,	,,	12	,,	,,	,,	,,	,,	,,
150	,,	,,	16	,,	,,	,,	,,	,,	,,

Sobald also die Kalkwasserfüllung der Flasche von 250 cbcm Capacität Trübung erleidet, so deutet dies darauf hin, dass das zulässige Maximum an Kohlensäure in der Zimmerluft erreicht ist.

Zur Ausführung des zweiten Verfahrens bedient sich G. Lunge des S. 122 u. 237 beschriebenen „minimetrischen" Appparats. In denselben bringt man ohngefähr 7 cbcm klares Barytwasser, dargestellt durch Auflösen von 6 g. Bariumhydroxyd in Wasser und Verdünnen auf 1 Liter, und saugt hierauf mittelst der zugehörigen Kautschukbirne so lange von der zu untersuchenden Luft durch die Flasche, bis die an deren Rückwand angebrachte Marke in Folge der eingetretenen Trübung eben nicht mehr erkannt werden kann. Nach jeder neuen Füllung der Birne muss gut umgeschüttelt werden; der Zahl der erfor-

---

[1]) Georg Lunge, Zur Frage der Ventilation, mit Beschreibung des „minimetrischen" Apparates zur Bestimmung der Luftverunreinigung. Zürich, 1877. 2. Aufl.

derlichen Spritzenfüllungen rechnet man zwei zu, welche dem Inhalte des Absorptionsgefässes annähernd entsprechen.

Es zeigen dann an:

Füllungen der Spritze	Volumina Kohlensäure in 10000 Vol. Luft
4	22,0
5	17,6
6	14,8
7	12,6
8	11,0
9	9,8
10	8,8
11	8,0
12	7,4
13	6,8
14	6,3
15	5,8
16	5,4
17	5,1
18	4,9

Fr. Mohr's Methode.[1]) Man leitet die Luft unter Anwendung eines Aspirators zuerst durch eine Pettenkofer'sche Röhre (S. 80), deren einer Schenkel 150 mm, deren anderer 650 mm lang ist, und sodann durch zwei an diese angesetzte Waschflaschen; alle drei Absorptionsgefässe sind mit einer Auflösung von Aetzkali und Aetzbaryt gefüllt. Die Absorption soll sich womöglich einzig in der Röhre vollziehen, der Flüssigkeitsinhalt der beiden Flaschen, oder mindestens derjenige der letzten, also klar bleiben. Das aus dem Aspirator abfliessende Wasser wird in einer 5 Liter fassenden Messflasche aufgefangen und man unterbricht den Versuch, wenn diese bis zur Marke gefüllt ist. Ferner bringt man am Aspirator ein kleines Quecksilbermanometer an, welcher den inneren negativen Druck gegen den atmosphärischen Druck anzeigt. Den Unterschied, welchen der Quecksilberstand in beiden Schenkeln zeigt, misst man in Millimetern aus und corrigirt damit das Volumen des ausgeflossenen Wassers auf den vorhandenen Barometerstand. Ausser der üb-

[1]) Fr. Mohr, Lehrb. der chem.-analyt. Titrirmethode, 4. Aufl., 557.

lichen, auf Luftdruck und Temperatur bezüglichen Correctur würde man auch die weitere, die Tension des Wasserdampfes betreffende, anzubringen haben, wobei man sich jedoch vergegenwärtigen muss, dass die Luft, wie sie zur Untersuchung gelangt, nicht völlig mit Wasserdampf gesättigt ist, während sie im Aspirator diese Sättigung erfährt. Hierin liegt ein Fehler, der bisher noch nicht genügend berücksichtigt worden ist, sich aber auch nur dadurch vermeiden lassen würde, dass man die zur Untersuchung gelangende Luft vorher entweder gänzlich austrocknete, oder sie gänzlich mit Feuchtigkeit sättigte, was leicht neue Fehler im Gefolge haben könnte.

Nachdem der Apparat durch Oeffnen des Aspiratorhahnes auf seine Dichtheit geprüft worden ist (vergl. S. 119), notirt man Temperatur und Barometerstand und lässt die Luft in die Absorptionsröhre eintreten, so dass sie in Gestalt einer Perlenschnur darin aufsteigt. Man verwendet zu einer Untersuchung mindestens 20 Liter Luft und bringt hierauf den abgeschiedenen Niederschlag von kohlensaurem Barium auf ein Filter, woselbst man ihn möglichst rasch mit heissem, ausgekochtem Wasser auswäscht. Wenn dies geschehen, spritzt man ihn vom Filtrum in eine Platinschale und löst ihn in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. In gleicher Weise bringt man die an der Röhrenwandung haftenden Niederschlagspartikel in Lösung, vereinigt sämmtliche Flüssigkeiten, dampft im Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 120° und bestimmt endlich den Chlorgehalt desselben nach der unter B. b. angegebenen Methode maassanalytisch.

Methode des Verfassers. Die nachbeschriebene Methode unterscheidet sich von den bis jetzt besprochenen dadurch, dass sie den Kohlensäuregehalt der Luft direct zu messen, auf gasvolumetrischem Wege zu bestimmen gestattet. Der dazu erforderliche Apparat [1]) ist in Fig. 126 abgebildet und besitzt folgende Einrichtung:

Ein cylindrisches Glasgefäss von ohngefähr 5 Liter Inhalt, welches an beiden Enden in Rohransätze ausläuft, ist mit einem etwas abstehenden Mantel *a* von lackirtem Blech umgeben, welcher sich oben und unten conisch verjüngt und in Tubulaturen

---

[1]) Bezugsquelle: Franz Hugershoff, Leipzig, Schillerstr. 3. Preis: 80 Mark.

endet, in welche die Rohrstutzen des Glasgefässes dicht eingekittet sind. Der Zwischenraum, der beide trennt, wird mit Wasser stetig gefüllt gehalten und dadurch das Glasgefäss vor plötzlichen Temperaturveränderungen geschützt. Man lässt bei der Füllung das Wasser durch den Hahn *h* eintreten und so lange zufliessen, bis es aus einer im oberen Deckel befindlichen Oeffnung, die in der Abbildung nicht sichtbar ist, eben auszulaufen

Fig. 126.

beginnt, worauf diese durch eine Schraube geschlossen wird. Auf den oberen Rohrstutzen des Glasgefässes ist ein cylindrischer Trichter *b* aufgesetzt, der von einer Messingarmatur getragen wird; die Verbindung vermittelt ein starker durch den Quetschhahn *c* abschliessbarer Kautschukschlauch. Der untere Rohransatz ist mit einer Marke *m* versehen und bis zu dieser ist der Inhalt des Glasgefässes ein- für allemal genau ausgemessen, sein Betrag aber dicht über der Marke verzeichnet. Der unter letzterer sichtbare

verschiebbare Ring aus geschwärztem Messingblech hat den Zweck, die Einstellung auf die Marke zu erleichtern. Auch dieser Rohransatz endet in einen Kautschukschlauch und an diesen wird andererseits ein kurzes, rechtwinkelig abgebogenes Stück Glasrohr angesetzt, welches durch den Quetschhahn *e* abgeschlossen ist. Das so armirte Gefäss *a* ruht mit zwei in der Höhe seines Schwerpunktes angebrachten Zapfen in den Lagern eines eisernen Stativs und kann durch eine Kurbel mit Zahnradgetriebe auf das Leichteste um seine Achse gedreht oder in jede beliebige Stellung gebracht werden. Durch Einsetzen des Stiftes *s* lässt sich der Mechanismus arretiren. Die Bürette *d* endlich, welche unten einen seitlichen Ansatz trägt, kann durch den in den Quetschhahnverschluss *f* ausmündenden Kautschukschlauch unter Einschaltung eines kurzen Stückchens Glasrohr auf das Leichteste mit *e* verbunden werden. Sie, sowie die Schlauchverbindung, werden stetig mit Wasser gefüllt erhalten.

Soll nun mit Hilfe dieses Apparates eine Luftuntersuchung vorgenommen werden, so setzt man die Kautschukpumpe *p* beim Quetschhahn *e* an, öffnet denselben und ebenso den oberen Quetschhahn *c* und pumpt so lange von der zu untersuchenden Luft ein, bis man sicher ist, dass das Gefäss sich völlig damit gefüllt hat. Dann schliesst man beide Quetschhähne wieder, setzt die Bürette *d* an und lässt aus dieser so viel Wasser zufliessen, dass dasselbe gerade bis zur Marke *m* steigt. Man wendet sodann das Gefäss *a* mittelst der Kurbel mehrmals hin und her, damit seine Innenwand, falls sie trocken gewesen sein sollte, sich befeuchte, die Luft sich mit Wasserdampf sättige und Temperaturausgleichung stattfinde; dann stellt man wieder vertical und lässt das Wasser, dessen Menge nur wenige Cubikcentimeter beträgt, zusammenfliessen, bis es die Marke *m* eben wieder erreicht hat. Durch momentanes Oeffnen des Quetschhahnes *c* muss nun noch der vorhandene Ueberdruck beseitigt werden, worauf sich ein genau gemessenes, mit Feuchtigkeit gesättigtes Luftvolumen im Apparat befindet.

Jetzt schreitet man zur Absorption der Kohlensäure. Durch vorsichtiges Absaugen entfernt man zunächst die geringe unter der Marke befindliche Wassermenge, giesst dann in den Trichter *b* etwas concentrirte Kalilauge, lässt dieselbe durch Oeffnen des Quetschhahns *c* einfliessen und spült in gleicher Weise mehrmals mit geringen Mengen Wasser nach, immer den Quetschhahn rechtzeitig wieder schliessend. Dann dreht man den Apparat

mehrmals um seine Achse, lässt ihn wohl auch zeitweilig horizontal stehen und kann nach etwa einer Minute vollkommener Absorption sicher sein. Man giebt auf's Neue Verticalstellung und beginnt das Auswaschen, indem man den Trichter *b* mit Wasser füllt, sodann den unteren Quetschhahn *e* öffnet, die Kalilauge durch einen angesteckten Schlauch abfliessen und hierauf in fortgesetztem Wechsel durch *c* eine kleine Quantität Wasser ein- und durch *e* wieder austreten lässt. Zwei Trichterfüllungen, jede in etwa vier Portionen zugelassen, genügen gewöhnlich um die Auswaschung zu bewerkstelligen, und da das Wasser gleichmässig an der inneren Gefässwandung niederrieselt, so ist ein Drehen des Apparates nicht nöthig. Jedenfalls aber hat man sich durch Prüfung des letzten Waschwassers mit rothem Lackmuspapier von dessen neutraler Reaction zu überzeugen.

Durch die Absorption der Kohlensäure hat das in *a* eingeschlossene Luftvolumen eine Verminderung erfahren, die es nun zu messen gilt. Zunächst lässt man den Apparat 4 bis 5 Minuten vertical stehen, damit alles Wasser zusammenfliesse. Vermehrt sich die Höhe der Wassersäule im unteren Rohransatze nicht mehr, so ist dies geschehen und man lässt das zusammengelaufene Wasser soweit durch *e* abfliessen, dass sein Spiegel eben wieder mit der Marke *m* zusammenfällt. Dann setzt man mittelst eines weichen Gummistopfens in den Hals des Trichters *b* ein mit gefärbtem Wasser gefülltes Manometer ein, dessen aufsteigende Röhre einen mit Quetschhahn versehenen seitlichen Rohrstutzen besitzt, den man momentan öffnet, damit die beim Einsetzen vorgeschobene Wassersäule wieder Gleichstellung annehme. Hierauf verbindet man den mit Wasser gefüllten Büretten-schlauch *f* mit dem Schlauchende *e*, welches ebenfalls mit Wasser gefüllt ist, stellt das in der Bürette befindliche Wasser auf die Nullmarke ein und öffnet den Quetschhahn *c*, worauf das Manometer sofort Unterdruck anzeigt. Nun lässt man aus der Bürette so lange Wasser in das Gefäss eintreten, bis der Flüssigkeitsstand in beiden Manometerschenkeln wieder der gleiche geworden ist, schliesst *e* und *f* ab und nimmt die Ablesung an der Bürette vor. Das Volumen des eingetretenen Wassers entspricht genau dem Volumen der in dem verwendeten Luftquantum enthalten gewesenen Kohlensäure. Auch hier wird zuletzt die Correction auf Normaltemperatur und Normaldruck vorgenommen, nachdem man den Stand des Thermometers und Barometers beobachtet hatte.

Versuche, die mit diesem Apparate ausgeführt wurden, gaben nicht allein übereinstimmende, sondern auch richtige Resultate, nur muss man mit äusserster Peinlichkeit darauf achten, dass sämmtliche Flüssigkeiten die gleiche Temperatur besitzen und dass der Apparat nicht direct von der Sonne getroffen werde. Eine Untersuchung nimmt bei einiger Uebung etwa 10 bis 15 Minuten Zeit in Anspruch; eine zweite und dritte kann sich, da der Apparat immer wieder in Ordnung ist, unmittelbar anschliessen.

Dritte Gruppe.

Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff.

a) Phosphorwasserstoff.

Die Neigung des Phosphorwasserstoffs, sich zu oxydiren, ist eine so grosse, dass sie die beste Grundlage für seine quantitative Bestimmung abgiebt, und sicher würden wir im Besitz einer namhaften Zahl guter Bestimmungsmethoden für denselben sein, wenn für die Beschaffung solcher bislang ein practisches Bedürfniss vorgelegen hätte. Um in dieser Hinsicht einige Winke zu geben, sei darauf hingewiesen, dass z. B. Chlorkalklösung das Phosphorwasserstoffgas auf das Leichteste absorbirt, natürlich unter entsprechender Verminderung ihres Wirkungswerthes gegenüber einer titrirten Lösung von arsenigsaurem Natrium; dass ferner eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium unter totaler Oxydation des Phosphorwasserstoffs Entfärbung erleidet, mithin den Indicator gleich in sich schliesst, und dass endlich mehrere Schwermetallsalze sich auf das Leichteste mit diesem Gase umsetzen, entweder unter Ausscheidung von Phosphormetall, oder unter Bildung von Metall, Phosphorsäure und Wasser. Letztere haben denn auch bis jetzt fast ausschliesslich zur Abscheidung des Phosphorwasserstoffs aus Gasgemischen, sowie zu seiner Bestimmung gedient und namentlich hat man hierzu das salpetersaure Silber verwendet. Neuerdings hat J. Riban [1]) gefunden, dass eine salzsaure Auflösung von Kupferchlorür ein vortreffliches Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff ist und den Vorschlag gemacht, dieselbe

---

[1]) J. Riban, Compt. rend., 88, 581; Chem. Industrie 1879, 208.

zu dessen volumetrischer Bestimmung in kohlenoxydfreien Gasgemischen zu verwenden. Der Weg der Verbrennung, der sich möglicherweise ebenfalls mit Erfolg betreten liesse, ist wohl nie eingeschlagen worden.

Die Bestimmung des Phosphorwasserstoffs durch salpetersaures Silber auf gewichtsanalytischem Wege bildet bis jetzt die einzige geprüfte und bewährte Methode. Es setzt dieselbe unter allen Umständen das Vorhandensein eines Ueberschusses von Silbernitrat bei der Absorption voraus und dieser wieder bürgt dafür, dass kein Phosphorsilber zu entstehen vermag, sondern dass die Umsetzung nach der Gleichung

$$8\,AgNO_3 + H_3P + 4\,H_2O = 8\,Ag + 8\,HNO_4 + H_3PO_4$$

vor sich geht.

Als Absorptionsgefäss dient zweckmässig ein Kugelapparat, wie er auf S. 76 beschrieben und (Fig. 36) abgebildet worden ist. Man füllt denselben mit einer Lösung von Silbernitrat, verbindet ihn mit einem Aspirator von bekanntem Wasserinhalte oder einer anderen geeigneten Mess- und Saugvorrichtung und führt ein ausreichendes Gasvolumen in mässig raschem Strome durch die Flüssigkeit. Nach beendeter Operation spült man den Inhalt des Absorptionsgefässes sammt dem darin suspendirten Niederschlage in ein Becherglas, erhitzt auf etwa 70° und fügt behufs Entfernung des Silberüberschusses so lange Chlorwasserstoffsäure zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Wenn nach fortgesetztem Erwärmen und Umrühren das Chlorsilber sich abgesetzt hat, filtrirt man und wäscht mit heissem Wasser aus; das Filtrat dampft man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt die verbleibende Phosphorsäure in einigen Tropfen Wasser auf, spült die Lösung in ein kleines Becherglas über, macht sie ammoniakalisch und setzt Magnesiumsolution in mässigem Ueberschuss zu. Es gelangt dann die Phosphorsäure als schwerlösliches phosphorsaures Ammonium-Magnesium zur Ausscheidung. Wenn sich der weisse krystallinische Niederschlag abgesetzt hat, fügt man nach und nach noch mehr Ammoniak zu, sodass dessen Menge etwa ein Viertel der Gesammtflüssigkeit beträgt, und lässt nun 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf bringt man den Niederschlag auf ein kleines Filter und wäscht ihn unter Anwendung möglichst geringer Flüssigkeitsmengen mit einer Mischung von 3 Thl. Wasser und 1 Thl. Ammoniak aus, bis das Waschwasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure Silberlösung nicht mehr trübt.

Nach dem Trocknen erhitzt man den Niederschlag unter gesonderter Verbrennung des Filters in einem Platintiegel höchst allmählig, indem man die Hitze zuletzt bis zum heftigen Glühen steigert.

$$1\text{ g. } Mg_2\,P_2\,O_7 = 0{,}3062\text{ g.} = 201{,}02\ ^{\text{obcm}}\ H_3\,P.$$

Das Verhalten, welches Phosphorwasserstoff gegen Silberlösung zeigt, würde auch dessen Bestimmung auf maassanalytischem Wege möglich machen. Man verwendet als Absorptionsmittel $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung in überschüssiger, aber genau gemessener Menge und titrirt den nach Absorption des Phosphorwasserstoffs in der Flüssigkeit verbliebenen Silberüberschuss nach Volhard's Methode mit sulfocyansaurem Ammonium zurück (S. 323). Natürlich würde ein solches Verfahren die Abwesenheit anderer auf Silberlösung zersetzend einwirkender Gase voraussetzen. Viele derselben lassen sich vorher durch geeignete Absorptionsmittel beseitigen, so z. B. Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff u. a. durch Kalilauge; in Frage würde namentlich noch Wasserstoff kommen, über dessen Verhalten gegen salpetersaures Silber trotz vielfacher Untersuchungen noch immer keine Sicherheit herrscht.[1]) Jedenfalls scheint die Einwirkung eine so langsame zu sein, dass sie für den vorliegenden Fall einflusslos erscheint. Dies vorausgesetzt, würde 1 ^{obcm} $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung 0,000425 g. = 0,278 ^{obcm} $H_3\,P$ entsprechen.

Practische Anwendung der Phosphorwasserstoff-Bestimmung.

Das Auftreten von Phosphorwasserstoff in Gasgemischen ist ein verhältnissmässig seltenes und der Nachweis desselben hat bei der Giftigkeit der Verbindung namentlich hygienisches Interesse. Phosphorwasserstoffgas bildet sich bei der Phosphorfabrikation im ersten Stadium des Destillationsprocesses, gelangt aber dabei wohl der Hauptsache nach zur Verbrennung; es wird wohl auch, oder wurde wenigstens, absichtlich aus Phosphorcalcium entwickelt, um Matrizen für die Galvanoplastik, welche mit Silberlösung bestrichen waren, mit einem leitenden Silberüberzug zu versehen, aber in diesem, wie in jenem Falle

---

[1]) Vergl. u. a. W. J. Rusell, Journ. of the chem. Society, 2. ser. 12, 3; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1875, 345; Beketoff, Ber. d. deutschen chem. Gesellsch., 1875, 165; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1875, 345; H. Pellet, Compt. rend., 78, 1132; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1875, 345; Eugen Schobig, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1878, 348.

wird man kaum veranlasst sein, quantitative Bestimmungen des Gases vorzunehmen. Dagegen dürfte es von Interesse und von Wichtigkeit sein, nachzuweisen, ob und in welchem Maasse sich Phosphorwasserstoff bei der Fabrikation phosphorhaltiger Zündrequisiten zu entwickeln vermag, zumal man gerade in Zündholzfabriken die traurige Phosphornekrose viel häufiger beobachtet, als in den Etablissements, welche sich mit der Darstellung des Phosphors befassen und in welchen sich doch die Gelegenheit zum Einathmen von Phosphordämpfen seitens der Arbeiter sicher in nicht geringerem Maasse darbietet, wie dort. Im Uebrigen dürften derartige Untersuchungen ihre grossen Schwierigkeiten haben und die oben mitgetheilten Bestimmungsmethoden können nicht als ausreichend für dieselben bezeichnet werden. Denn abgesehen davon, dass das Vorkommen von Phosphorwasserstoff in der Luft der Arbeitsräume der Zündholzfabriken nur ein ganz minimales sein kann, ist diese auch mit phosphorhaltigem Staub, mit phosphoriger Säure und Phosphorsäure, sowie mit Phosphordampf geschwängert. Erstere lassen sich durch Filtration und Waschung entfernen, bei letzterem dürfte dies jedoch kaum der Fall sein, und so hat man denn zu befürchten, dass derselbe beim Zusammentreffen mit Silberlösung oder einem anderen Oxydationsmittel ähnliche Wirkung äussern werde, wie der etwa vorhandene Phosphorwasserstoff selbst. Es kann also diese Art der Bestimmung ganz bedeutende Irrthümer in sich schliessen, die sich nicht vermeiden lassen, so lange nicht ein sicheres Bindungsmittel für freien Phosphor gefunden ist, welches keinen Einfluss auf Phosphorwasserstoff ausübt. Es kann endlich nach den Untersuchungen von O. Krause [1]) möglicherweise auch eine Verbindung des Phosphors mit dem Schwefel als Krankheitsursache in's Spiel kommen, welche den auffallend starken Geruch mancher Zündhölzer verursacht, insbesondere derjenigen, deren Kuppen durch Ultramarin blau gefärbt worden sind. Auch diese würde sich aller Wahrscheinlichkeit nach dem Phosphorwasserstoff ähnlich verhalten und unter Phosphorsäurebildung reducirend auf Silberlösung einwirken. Das Gebiet der Untersuchung ist also in dieser Hinsicht noch offen. O. Krause hat nicht allein die Exhalationen verschiedener Zündholzsorten in Bezug anf Phosphorgehalt verglichen, sondern auch die Luft der

---

[1]) O. Krause, Die Zündhölzchenfrage, Annaberg 1874; Wagner, J. B., 1373, 984.

Arbeitsräume einer erzgebirgischen Zündholzfabrik bei geöffneten Fenstern und Thüren auf Phosphor untersucht. Es wurden hierbei je 1000 Liter Luft durch mehrere Kaliapparate geleitet, welche mit einer Auflösung von unterchlorigsaurem Natrium gefüllt waren. Nach beendetem Versuch wurde die Flüssigkeit durch Filtration von Staubpartikeln befreit, durch Uebersättigen mit Salzsäure und Abdampfen das Chlor ausgetrieben und die Phosphorsäure durch Magnesiumsolution gefällt. Hierbei lieferten je 1000 Liter Luft

im Tunkraume	0,018 g.	$Mg_2 P_2 O_7$
„ Trockenraume	0,016 „	„
„ Ausnehmeraume	0,016 „	„

Demnach wären in je 1 ^{cbm} Luft der betreffenden Räume 4 bis 5 ^{mg} Phosphor enthalten gewesen, von dem wohl nur ein Theil Oxydation erlitten hatte. Da das Athemvolumen eines Menschen pro Minute zu ohngefähr 5 Liter gerechnet wird, so führt ein Arbeiter in 8 Stunden 10 bis 12 ^{mg} unvollständig oxydirten Phosphor durch die Lungen in das Blut ein, so lange nämlich der Gehalt der Luft an Phosphor nicht höher ist, wie in den erwähnten vorzüglich ventilirten Arbeitslocalen.

Das Auftreten, ja die absichtliche Entwickelung von Phosphorwasserstoff bei hüttenmännischen Processen liegt nicht ausser dem Bereiche der Möglichkeit, da Wasserdampf bei der Einwirkung auf manche glühende Phosphormetalle eine reichliche Bildung jenes Gases veranlasst. Auf die technische Wichtigkeit dieser Thatsache für das Bessemern phosphorhaltigen Eisens ist bereits (qual. An. 6) hingewiesen worden; sollten sich die dort ausgesprochenen Vermuthungen bewahrheiten, so würde die gasanalytische Bestimmung des Phosphorwasserstoffs ein willkommenes Mittel zur Controle des Entphosphorungs-Processes abgeben.

b) Arsenwasserstoff.

Zwei Eigenschaften des Arsenwasserstoffs sind es namentlich, welche man für dessen quantitative Bestimmung verwerthen kann: die Zerlegbarkeit desselben in höherer Temperatur und seine reducirende Wirkung auf Silberlösungen. Vielleicht würde man auch eine Lösung von übermangansaurem Ka-

lium, welche nach Eugen Schobig [1]) die Oxydation zu Arsensäure herbeiführt, als Absorptionsmittel verwenden können, doch liegen hierüber analytische Untersuchungen noch nicht vor. Ebensowenig ist die Bestimmung des Arsenwasserstoffs auf dem Wege der Verbrennung versucht worden.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

a) Durch Ueberführung in Arsenplatin.

In ein etwa 20 cm langes und 5 mm weites Röhrchen aus strengflüssigem Glase schiebt man einen ohngefähr 5 cm langen lockeren Pfropfen von platinirtem Asbest von 25 bis 50 Proc. Platingehalt. Die Darstellung dieses Asbestes erfolgt genau so, wie diejenige des Palladium-Asbestes (S. 258), natürlich unter Anwendung einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid. Es wird dieser Pfropfen bis in die Mitte der Röhre geschoben, worauf man die Enden der letzteren durch Ausziehen verjüngt und mit kleinen Korkstopfen verschliesst. Bevor man den Versuch vornimmt, glüht man den in der Röhre befindlichen Platinasbest in einem trockenen Luftstrome aus und ermittelt sodann das Gewicht des Rohres.

Will man nun ein arsenwasserstoffhaltiges Gasgemenge der Untersuchung unterwerfen, welches in diesem Falle frei von Sauerstoff und anderen auf Arsenwasserstoff oder auch auf Platin chemisch einwirkenden Gasen sein muss, so saugt man dasselbe mittelst eines Aspirators von bekanntem Wasserinhalte durch das gewogene Absorptionsrohr, nachdem dessen Asbestfüllung vorher durch einen einfachen Brenner zum gelinden Glühen erhitzt worden war. Vor der Eintrittsstelle schaltet man eine mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre ein, damit das Gas Trocknung erleide. Die Zerlegung des Arsenwasserstoffs erfolgt leicht und vollständig und bei mässig raschem Gasdurchgange wird das frei werdende Arsen vollkommen von dem in feiner Zertheilung befindlichen Platin gebunden. Nach dem Erkalten saugt man Luft durch das Röhrchen und ermittelt durch erneute Wägung die eingetretene Gewichtszunahme, welche dem aufgenommenen Arsen entspricht. Bei genauen Bestimmungen ist zu berücksich-

---

[1]) Eugen Schobig, Journ. f. pract. Chemie, N. F. 14, 289; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1878, 347.

tigen, dass 1 Vol. Arsenwasserstoff bei der Zerlegung in der Hitze 1,5 Vol. Wasserstoff liefert, somit also vom gefundenen Volumen des nicht absorbirbaren, direct gemessenen Gasrestes die Hälfte des ermittelten Arsenwasserstoff-Volumens abgerechnet werden muss.

$$1\text{ g. } As = 1{,}04\text{ g.} = 269{,}00\ ^{\text{cbcm}}\ H_3\,As.$$

b) Durch Ueberführung in arsensaures Magnesium.

Man leitet das zu untersuchende Gasgemenge, nachdem man etwa vorhandene Gase der zweiten Gruppe durch Waschen mit Kalilauge beseitigt hat, durch eine Auflösung von salpetersaurem Silber, wobei man das bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs beschriebene Verfahren (S. 390) einschlägt. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$12\,AgNO_3 + 2\,H_3\,As + 3\,H_2\,O = 12\,Ag + 12\,HNO_3 + As_2\,O_3.$$

Nach Entfernung des Silberüberschusses durch Chlorwasserstoffsäure dampft man das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, wobei die arsenige Säure in Arsensäure übergeht, löst den Abdampfrückstand in wenig Wasser, bringt die Lösung in ein kleines Becherglas, übersättigt sie mit Ammoniak und fügt Magnesiumsolution in mässigem Ueberschuss zu. Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag von arsensaurem Ammonium-Magnesium auf ein kleines Filter gebracht, wobei man das Ausspülen des Glases unter Anwendung von etwas Filtrat bewerkstelligt, und mit möglichst geringen Mengen einer Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniakflüssigkeit so lange ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat keine Trübung mehr giebt. Nach dem Trocknen bringt man den Niederschlag in einen kleinen gewogenen Porzellantiegel, bringt das Filter in den Trichter zurück und wäscht es mit wenig verdünnter Salpetersäure, sodann mit Wasser aus. Das Filtrat sammelt man in einem grösseren, ebenfalls gewogenen Porzellantiegel und verdampft es auf dem Wasserbade zur Trockne; hierauf setzt man den kleinen Tiegel in den grösseren, befeuchtet seinen Inhalt mit etwa drei Tropfen concentrirter Salpetersäure, bedeckt beide Tiegel und erhitzt sie gemeinsam erst eine Viertelstunde lang höchst gelinde, dann stärker, zuletzt bis zur Rothgluth. Nach dem Erkalten wägt man und bringt das Gewicht beider Tiegel in Abzug.

$$1\text{ g. } Mg_2\,As_2\,O_7 = 0{,}5032\text{ g.} = 144{,}00\ ^{\text{obcm}}\ H_3\,As.$$

B. Bestimmung auf maassanalytischem Wege.

Bestimmung durch Jodlösung.

Man bewerkstelligt die Absorption des Arsens in der unter A. b. beschriebenen Weise, entfernt den Silberüberschuss durch Zusatz einer eben hinreichenden Menge Salzsäure oder Kochsalzlösung zur kalten Flüssigkeit, bringt das Chlorsilber durch Schütteln, Umrühren oder Stehenlassen zum Zusammenballen, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen, mischt die Flüssigkeit gehörig und giesst sie nach dem Absetzen des Chlorsilbers durch ein trockenes Filter. Einen genau gemessenen Theil des Filtrats übersättigt man in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase mit kohlensaurem Ammonium oder besser saurem kohlensaurem Natrium, fügt Stärkelösung zu und titrirt die in der Flüssigkeit enthaltene arsenige Säure mit $^1/_{10}$ Jodlösung.

$$1\ ^{cbcm}\ ^1/_{10}\ \text{Jodlösung} = 0{,}0039\ \text{g.} = 1{,}11\ ^{cbcm}\ H_3As.$$

Für die eventuelle Bestimmung des Arsenwasserstoffs durch Absorption mittelst $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung und Rücktitriren des in der Flüssigkeit gelöst gebliebenen Silberüberschusses mit sulfocyansaurem Ammonium gilt das bei Phosphorwasserstoff (S. 391) Gesagte.

Practische Anwendung der Arsenwasserstoff-Bestimmung.

Arsenwasserstoff gehört zu denjenigen Gasen, welche zwar in untergeordneter Menge, aber sicher ziemlich häufig beim Betriebe technischer Processe auftreten. Bei der grossen Giftigkeit desselben ist seine Nachweisung und Bestimmung zweifellos von Bedeutung, mag diese bis jetzt auch vielleicht noch nicht genügend gewürdigt worden sein.

Arsenwasserstoff entwickelt sich immer beim Auflösen wasserzersetzender Metalle in roher (arsenhaltiger) Salzsäure oder Schwefelsäure, also z. B. bei der Darstellung von Eisenvitriol aus Eisenabfällen und ungereinigter Kammersäure, oder bei der Verarbeitung von Weissblechabgängen auf Zinn, oder der Fabrikation von Zinnsalz unter Anwendung roher Salzsäure u. dgl. m. Wir sehen das Gas ebensowohl entstehen, wenn wasserzersetzende Metalle, die einen Arsengehalt besitzen, oder wenn deren Arsenverbindungen mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt werden. Besonders ist es das Rohzink, welches wohl jederzeit

ein arsenhaltiges Wasserstoffgas liefert, wie man dies beim Bleilöthen bisweilen schon bei blosser Betrachtung der Löthflamme wahrnehmen kann. In wirklich gefahrbringender Menge ist Arsenwasserstoff aufgetreten bei der Verarbeitung des Zinkschaumes von der Werkblei-Entsilberung nach Parkes' Verfahren, welche erstere in Folge dessen wieder aufgegeben werden musste.

Schwefelmetalle entwickeln mit den erwähnten Säuren Schwefelwasserstoffgas. Ob dieses arsenwasserstoffhaltig ausfällt, wenn das Auflösen von Schwefelmetallen in arsenhaltigen Säuren erfolgt, oder wenn man arsenhaltige Schwefelmetalle oder Schwefel-Arsenmetalle mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure behandelt, ist bis jetzt noch gar nicht festgestellt. Man könnte bejahendenfalls das Auftreten von Arsenwasserstoff neben Schwefelwasserstoff gewärtigen bei der Schwefelwasserstoff-Darstellung aus Rohsteinen, bei der Extraction des Eisens aus schwefelhaltiger Kobalt- und Nickelspeise durch verdünnte Salzsäure, bei der Schwefelregeneration aus Sodarückständen u. dgl. m. In allen diesen Fällen würde, bevor die Bestimmung des Arsenwasserstoffs vorgenommen werden könnte, die Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Kalilauge vorhergehen müssen.

Auch bei der Verhüttung roher und gerösteter arsenhaltiger Erze und Steine, sowie bei derjenigen von Arsenmetallen über dem Schachtofen kann unter Umständen Arsenwasserstoff entstehen. Die Menge desselben ist meist eine geringe, aber sie ist deutlich nachweisbar. Der eigenthümliche Geruch, welcher die Gichtgase der mit arsenhaltigem Materiale arbeitenden Schachtöfen kennzeichnet, dürfte mit viel mehr Wahrscheinlichkeit einem Gehalte derselben an Arsenwasserstoff, als, wie gewöhnlich angenommen wird, an gasförmigem Arsen oder hypothetischem Arsensuboxyd zuzuschreiben sein. Bemerkenswerth ist, dass derartige Oefen weit mehr zu „stinken" anfangen, wenn feuchte Witterung einfällt, namentlich Nebel niedergeht, oder wenn der Schmelzcoks dem Schnee und Regen ausgesetzt gewesen war, und in der That lässt sich in solchen Fällen das reichlichere Vorhandensein von Arsenwasserstoff leicht constatiren.

Wie erwähnt, sind die Mengen von Arsenwasserstoff, die sich auf solche Weise bilden, geringe und ausserdem lassen sie sich durch Verbrennung der Gichtgase leicht beseitigen. Die Ermittelung derselben, ihr Sinken und Wachsen unter verschiedenen

Verhältnissen würde nicht ohne Werth sein; fern aber liegt es dem Verfasser, durch diesen Hinweis der Discussion der nur zu leidigen Hüttenrauchfrage einen neuen Tummelplatz zu eröffnen.

c) Antimonwasserstoff.

Wie die Wasserstoffverbindungen des Arsens und Antimons überhaupt viele Aehnlichkeiten aufweisen, so zeigen beide auch beim Erhitzen das gleiche Verhalten, und deshalb würde man den Antimonwasserstoff aller Wahrscheinlichkeit nach durch Ueberleiten desselben über glühenden Platin-Asbest bestimmen können, in gleicher Weise, wie dies unter Arsenwasserstoff A. a. beschrieben worden ist. Versuche hierüber liegen jedoch nicht vor. Ebensowenig ist das Verhalten des Antimonwasserstoffs gegen übermangansaures Kalium [1]) und die Brennbarkeit des Gases einer Prüfung auf analytische Verwerthung unterworfen worden.

Wir besitzen zur Zeit eine einzige, übrigens durchaus nicht gründlich geprüfte Methode zur Bestimmung des Antimonwasserstoffs, und diese fusst auf der Einwirkung desselben auf eine Lösung von salpetersaurem Silber, welche unter Abscheidung von Antimonsilber erfolgt:

$$3\,Ag\,NO_3 + H_3\,Sb - Ag_3\,Sb + 3\,H\,NO_3.$$

Unter der Voraussetzung, dass reines Wasserstoffgas wirkungslos auf Silberlösungen sei, würde es am einfachsten sein, die Absorption des Antimonwasserstoffs durch $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung vorzunehmen und den gelöst gebliebenen Silberüberschuss durch sulfocyansaures Ammonium zurückzutitriren. Da jedoch auch andere silberausscheidend wirkende Gase, namentlich Arsenwasserstoff, zugegen sein können, so dürfte es sich unter allen Umständen empfehlen, die Bestimmung auf das vorhandene Antimon auszudehnen. Man würde bei der Absorption des Antimonwasserstoffs durch Silberlösung ganz in der beim Phosphorwasserstoff beschriebenen Weise (S. 390) zu verfahren haben; nach dem vollkommenen Absetzen des ausgeschiedenen Antimonsilbers hat man die darüber stehende klare Flüssigkeit (welche, falls auch Phosphorwasserstoff oder Arsenwasserstoff vorhanden waren, Phos-

---

[1]) Eugen Schobig, Journ. f. pract. Chemie, N. F. 14, 289; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1878, 347.

phorsäure, bez. arsenige Säure enthalten würde) durch ein Filter abzugiessen und den Niederschlag, ohne ihn zunächst auf das Filter zu bringen, durch Decantation auszuwaschen. Durch Digestion des Antimonsilbers mit gelbem Schwefelammonium in der Wärme wird dasselbe in Schwefelsilber verwandelt, während das Antimon als Sulfosalz in Lösung geht; man nimmt die Filtration durch dasselbe Filter vor, säuert das Filtrat hierauf mit Chlorwasserstoffsäure an, lässt in gelinder Wärme stehen, bis der Ueberschuss des entwickelten Schwefelwasserstoffs abgedunstet ist, und löst das erhaltene Schwefelantimon nach oberflächlichem Auswaschen in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Die von Schwefelwasserstoff befreite Lösung wird dann mit etwas Weinsäure oder Seignettesalz versetzt, nach dem Verdünnen mit Natriumhydrocarbonat übersättigt und hierauf nach Fr. Mohr's Methode [1]) mit $^1/_{10}$ Jodlösung titrirt.

1 ^{cbcm} $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung = 0,00625 g. = 1,11 ^{cbcm} H_3Sb.

Das Verfahren, welches man einzuschlagen hätte, falls in einem Gasgemenge mehrere oder sämmtliche Glieder der dritten Gruppe vorhanden sein sollten, ergiebt sich aus dem Vorstehenden nahezu von selbst. Bei der Absorption durch Silberlösung geht nur das Antimon in den Niederschlag über und kann in der eben beschriebenen Weise titrimetrisch bestimmt werden, wodurch man den Gehalt des Gases an Antimonwasserstoff erfährt. Das Filtrat, welches die aus dem Arsenwasserstoff und dem Phosphorwasserstoff entstandene arsenige Säure und Phosphorsäure enthält, wird in der Kälte durch Zufügung eines möglichst geringen Ueberschusses an Chlorwasserstoffsäure von dem in Lösung verbliebenen Silber befreit, das Chlorsilber abfiltrirt, das Filtrat mit Natriumhydrocarbonat alkalisch gemacht und die darin enthaltene arsenige Säure mit Jodlösung gemessen. Nach erneuter Ansäuerung leitet man in die erhitzte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff und bringt sämmtliches Arsen zur Ausfällung; in dem Filtrate, welches jetzt nur noch die Phosphorsäure enthält, bringt man diese durch Zusatz von Magnesiumsolution zur Ausfällung und bestimmt sie gewichtsanalytisch.

Zweckmässiger würde es sein, das Filtrat vom Antimonsilber-Niederschlage auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen und hierauf in zwei Hälften zu theilen. In der einen Hälfte könnte

---

[1]) Fr. Mohr, Lehrb. d. chem.-analyt. Titrirmethode, 4. Aufl., 309.

man dann nach Entfernung des Silberüberschusses die arsenige Säure maassanalytisch, in der anderen Hälfte aber nach Beseitigung von Silber und Arsen durch Schwefelwasserstoff die Phosphorsäure gewichtsanalytisch bestimmen.

Vierte Gruppe.

Sauerstoff.

Für die Bestimmung des Sauerstoffs ist eine grosse Anzahl von Methoden in Vorschlag gekommen und es beruhen dieselben sämmtlich auf gleichem Principe, auf der chemischen Bindung des Sauerstoffs durch oxydable Stoffe. Unter den Elementen, die man mit mehr oder minder gutem Erfolg für diesen Zweck verwendete, sind zu nennen: Phosphor, Kalium, Natrium, Wasserstoff, ferner Blei oder Thallium in Gestalt befeuchteter Spähne, Kupfer in glühendem Zustande oder, bei gewöhnlicher Temperatur, nach erfolgter Benetzung mit Salzsäure oder mit Ammoniak. Verbindungen, die sich zur Beseitigung des Sauerstoffs aus Gasgemischen geeignet zeigten, waren unter anderen Stickoxyd in Gasform oder in in Eisenvitriol gelöstem Zustande, Schwefelcalcium, Kupferoxydul-Ammoniak, frischgefälltes Eisenhydroxydul (Eisenvitriol und Kalilauge), hydroschwefligsaures Natrium, alkalische Pyrogallussäure, Indigweiss. Viele dieser Absorptionsmittel haben sich auf die Dauer nicht bewährt und nur einige wenige sind im Gebrauch geblieben.

Bestimmungsmethoden.

Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

a) Bestimmung durch Absorption.

1) Durch Pyrogallussäure.

Die absorptiometrische Bestimmung des Sauerstoffs durch eine alkalische Auflösung von Pyrogallussäure ist schon 1820 von Chevreul eingeführt und später von J. v. Liebig [1]) verallgemeinert worden. Die Absorption erfolgt unter tiefer Braunfärbung der Flüssigkeit und verläuft ziemlich rasch, wenn man

[1]) J. v. Liebig, Ann. d. Chem. u. Pharm., 77, 107.

concentrirte Lösungen anwendet und auf 1 Theil Pyrogallussäure mindestens 1 Theil Kaliumhydroxyd, besser aber mehr, zusetzt. Es geht hierbei die Pyrogallussäure unter Einwirkung des Sauerstoffs in eine humusartige Substanz über, welche in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt; gleichzeitig bildet sich aber auch, wie erst Boussingault[1]) und bald darauf Calvert und Cloëz[2]) nachgewiesen haben, eine geringe Menge Kohlenoxydgas.

Die Menge des auftretenden Kohlenoxyds ist nicht constant, sondern abhängig von der Energie, mit welcher der Absorptionsprocess verläuft. Demnach liefert reiner Sauerstoff mehr davon, als verdünnter, z. B. mit Stickstoff gemengter, und ebenso wächst die Neigung zur Kohlenoxydbildung mit dem Concentrationsgrade des angewendeten Absorptionsmittels. Für 100 Vol. reinen Sauerstoff erhielt Boussingault 3,4 — 1,02 — 0,40 — 0,60, — Calvert 1,99 — 4,00, — Cloëz 3,5 Vol. Kohlenoxydgas; für 100 Vol. mit Stickstoff in wechselndem Verhältniss gemischten Sauerstoffs Boussingault 0,4, — Cloëz 2,598 Vol. Kohlenoxyd. Demgemäss kann man bei der Verwendung dieses Absorptionsverfahrens zur Untersuchung der atmosphärischen Luft nach Boussingault 0,1 — 0,2 — ja selbst 0,4 Proc. Sauerstoff zu wenig finden. Dagegen vermochte Th. Poleck[3]), welcher eine besondere Prüfung dieser Fehlerquelle vornahm, bei seinen in gleicher Weise ausgeführten Luftuntersuchungen auch nicht einmal das spurenweise Auftreten von Kohlenoxyd nachzuweisen und hält deshalb das Verfahren bei mässigen Sauerstoffgehalten für vollkommen zuverlässig.

Die Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure wird unter Anwendung einer der im ersten Abschnitt beschriebenen Gasbüretten, oder mit Hilfe des Orsat'schen Apparates ausgeführt und es setzt dieselbe selbstverständlich die vorherige Beseitigung sämmtlicher durch Kalilauge absorbirbarer Gasarten voraus. Im Uebrigen wird die Sauerstoffabsorption durch kein anderes der etwa in Frage kommenden Gase beeinträchtigt.

$$1\ ^{cbcm} = 0{,}0014336\ g.\ O.$$

---

[1]) Boussingault, Compt. rend., 57, 885.

[2]) Calvert u. Cloëz, Compt. rend., 57, 870 u. 875; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1864, 347.

[3]) Th. Poleck, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1869, 451.

2) Durch Phosphor.

Die Eigenschaft des Phosphors, insbesondere des befeuchteten, in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre schon bei mittler Temperatur der langsamen Verbrennung zu unterliegen, ist mit Erfolg zur volumetrischen Bestimmung des Sauerstoffs benutzt worden. Denn da eine chemische Vereinigung von Phosphor und Sauerstoff stattfindet und sich feste, in Wasser lösliche Säuren des Phosphors bilden, so verschwindet der Sauerstoff aus dem mit Phosphor in Berührung gebrachten Gasgemenge und es tritt eine entsprechende Volumenverminderung ein. Die Absorption selbst ist von dem bekannten, allerdings nur im Dunklen wahrnehmbaren, Leuchten begleitet, dessen Aufhören als Merkmal für die Beendigung des Absorptionsprocesses dienen kann.

Bei Einhaltung der richtigen Verhältnisse verläuft die Aufnahme des Sauerstoffs durch Phosphor rasch und jedenfalls beträchtlich rascher als diejenige durch alkalische Pyrogallussäure. Da man den Phosphor in beträchtlicher Menge, in verhältnissmässig sehr grossem Ueberschuss anwenden kann, so wird dadurch nicht allein die Absorption beschleunigt, sondern ein einmal vorgerichteter Absorptionsapparat bleibt auch ungemein lange wirksam, wenn man nur für Abhaltung des Lichtes Sorge trägt, damit die Bildung der rothen Modification des Phosphors nach Möglichkeit vermieden wird. Es würde die Bestimmung des Sauerstoffs durch feuchten Phosphor die schönste und eleganteste Methode bilden, wenn bei derselben sich nicht verschiedene Einflüsse in unliebsamer, geradezu hemmender Weise geltend zu machen vermöchten.

Zunächst gilt es, eine leicht zu erfüllende Bedingung einzuhalten: Man darf nicht bei zu niedriger Temperatur arbeiten. Bei etwa 20° verläuft die Sauerstoffabsorption in befriedigend rascher Weise; bei 12° bis 15° zeigt sie schon eine ganz auffallende Verlangsamung, bei 7° hört sie gänzlich auf. Zur Winterszeit ist man also bei Anwendung dieses Verfahrens gezwungen, in geheizten Räumen zu arbeiten.

Die Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor erfolgt ferner nur dann, wenn der Sauerstoffgehalt des Gases eine gewisse, ohngefähr bei 40 Proc. liegende Grenze nicht überschreitet. In reinem Sauerstoff beginnt die langsame Verbrennung des Phosphors erst bei 27° und kann sich dann allerdings so energisch entwickeln, dass derselbe unter lebhaften Lichtblitzen in's Schmelzen geräth. Diese Temperatur wird aber, in unserem

Klima wenigstens, für gewöhnlich niemals erreicht, der Phosphor verhält sich deshalb sauerstoffreichen Gasgemischen gegenüber unwirksam und man ist bei der Untersuchung solcher gezwungen, vorher eine entsprechende Verdünnung mit indifferentem Gase, am besten mit Stickstoff, vorzunehmen.

Endlich vermögen — und das ist der grösste Mangel dieser Bestimmungsmethode — sehr viele Stoffe die Wirkung des Sauerstoffs auf Phosphor zu verlangsamen, ja gänzlich aufzuheben. Derartigen Einfluss äussern nach J. Davy, Graham, Vogel u. A. Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelkohlenstoffdampf, Jod- und Bromdampf, Chlorgas, Stickoxydul, Untersalpetersäure, Sumpfgas, Aethylen, der Dampf von Aether, Alkohol, Steinöl, Terpentinöl, Eupion, Kreosot, Benzol, Theer und vielen flüchtigen Oelen; es macht sich dieser Einfluss häufig schon geltend, wenn nur höchst minimale Mengen der gedachten Körper in einem Gasgemenge vorhanden sind, so z. B. $^1/_{1000}$ Vol. Phosphorwasserstoff, $^1/_{400}$ Vol. Aethylen, $^1/_{4444}$ Terpentinöldampf.[1]) Es kann deshalb vorkommen, dass man in einem verhältnissmässig sauerstoffreichen, aber Spuren der erwähnten Gase und Dämpfe enthaltenden Gasgemenge gar keinen Sauerstoff findet und deshalb haftet an der Methode der Sauerstoffbestimmung durch Phosphor das Gefühl der Unsicherheit und nur in ganz bestimmten Fällen, z. B. bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft, kann man sie mit vollem Vertrauen anwenden. Sie wird ferner zur Zeit mit bestem Erfolge benutzt zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Bleikammergase, und diese hat sie zur jetzigen Vollkommenheit gebracht.

Das ursprüngliche Verfahren bei der Bestimmung des Sauerstoffs durch Phosphor bestand darin, dass man eine oben geschlossene, graduirte Glasröhre über Wasser mit dem zu untersuchenden Gase füllte, hierauf ein Stückchen Phosphor einschob, die Mündung der Röhre durch einen dichten Stopfen schloss und letztere sodann 12 bis 24 Stunden lang stehen oder liegen liess. Beim Oeffnen unter Wasser trat dann von diesem ein dem vorhanden gewesenen Sauerstoff entsprechendes Volumen ein.

Um die solchergestalt sehr langsam verlaufende Absorption zu beschleunigen, verwendete P. Hart[2]) eine Absorptionsröhre, deren Innenwandung mit einem dünnen Ueberzug von geschmolzen

---

[1]) Vergl. Gmelin-Kraut, Handb. d. Chemie, I. Bd., 2. Abth., 112.

[2]) P. Hart, Chem. News, 19, 253; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1869, 482.

gewesenem Phosphor bekleidet worden war und in welche er das Gas einfüllte, nachdem in einer besonderen Messröhre sein Volumen ermittelt worden war. Nach halbstündigem Verweilen darin war die Absorption beendet und der verbliebene Rest konnte zurückgemessen werden.

Eigentlich practische Gestaltung hat Otto Lindemann [1]) der Bestimmung des Sauerstoffs durch Phosphor gegeben. Derselbe verband, in ähnlicher Weise, wie dies beim Orsat'schen Apparat geschehen ist, eine Messröhre mit einem Absorptionsgefässe, welches mit dünnen Phosphorstangen und im Uebrigen mit Wasser gefüllt war. Die Handhabung dieser Vorrichtung ist eine sehr einfache; man bringt ein gemessenes Volumen des zu untersuchenden Gases in der Messröhre zur Absperrung und führt es sodann in das Phosphorgefäss über, dessen Wasserfüllung vorher genau auf die Marke eingestellt worden war. Der Eintritt der Oxydation giebt sich sofort durch die Entstehung weisser Nebel und, wenn man im Dunklen arbeitet, durch ein lebhaftes Phosphoresciren kund, mit dessen Aufhören auch die Absorption, welche überhaupt nur Minuten währt, beendet ist. Man lässt sodann den verbliebenen Gasrest in die Messröhre zurücktreten und ermittelt die Volumenabnahme, welche dem Sauerstoffgehalt des Gases entspricht. Die Nebel von phosphoriger Säure, welche das Gas trüben, sind vollkommen einflusslos auf das Resultat.

Selbstverständlich kann man sich zur Ausführung von Sauerstoffbestimmungen nach dieser Methode gleich eines Orsat'schen Apparates bedienen, dessen eines Absorptionsgefäss man dann, statt mit Pyrogallussäure, mit Phosphor und Wasser füllt.

Walther Hempel verwendet, gefälliger Privatmittheilung zufolge, als Absorptionsgefäss eine tubulirte Pipette (S. 270), füllt diese mit Phosphorstängelchen und Wasser und verbindet sie in bekannter Weise mit seiner Gasbürette (S. 232), in welcher die Messung der Gasvolumina erfolgt. Diese Abänderung hat die Annehmlichkeit, dass man, nach Einführung des Gases in das Phosphorgefäss, dieses verschliessen, abnehmen und in einen finsteren Raum bringen kann, in welchem sich dann das Phosphoresciren und damit der Verlauf der langsamen Verbrennung ausserordentlich schön beobachten lässt.

Der Apparat ist immer für eine neu vorzunehmende Bestimmung fertig; nur selten hat man seine Phosphorfüllung zu

---

[1]) Otto Lindemann, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1879, 158.

ergänzen, oder das im Absorptionsgefässe befindliche, sich an phosphoriger Säure stetig anreichernde Wasser durch neues zu ersetzen.

$$1\ ^{cbcm} = 0{,}0014336\ \text{g. } O.$$

b) Bestimmung durch Verbrennung mit Wasserstoff.

Bekanntlich verbindet sich je 1 Vol. Sauerstoff mit 2 Vol. Wasserstoff zu Wasser. Die Vereinigung wird, wenn man nicht gerade mit reinem Knallgas operirt, sondern mit einiger Verdünnung arbeitet, ruhig und gefahrlos durch ganz gelinde erhitzten Palladiumasbest herbeigeführt; die eingetretene Contraction aber, durch 3 dividirt, ergiebt mit ausserordentlicher Schärfe den Sauerstoffgehalt des Gases.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich des S. 258 beschriebenen Verbrennungsapparates. In der Gasbürette misst man, je nach dem zu erwartenden Sauerstoffgehalt, 30 bis 50 ^{cbcm} des zu untersuchenden Gases genau ab, füllt dann bis nahe zur Nullmarke reinen Wasserstoff zu, dessen Volumen ebenfalls sorgfältig ermittelt und notirt werden muss, mischt beide Gase durch Umschütteln der Bürette und verbindet diese dann, unter Einschaltung eines mit Palladiumasbest gefüllten Capillarröhrchens, mit einer Wasser enthaltenden Absorptionspipette. Hierauf entzündet man unter dem Capillarrohr ein kleines Flämmchen und lässt das Gasgemisch aus der Bürette langsam in die Pipette über- und dann in jene zurücktreten, worauf man durch erneute Ablesung die stattgefundene Volumenverminderung ermittelt. Die Verbrennung erfolgt äusserst leicht unter Aufglühen des Asbests an der Eintrittsstelle und ist schon bei einmaligem Durchgange vollkommen.

Practische Anwendung der Sauerstoff-Bestimmung.

Bei der enormen Bedeutung des Sauerstoffs für menschliches Leben und Wohlbefinden, sowie für menschliche Betriebsamkeit, kann es nicht auffallen, wenn sich häufig genug Veranlassung zur quantitativen Bestimmung dieses Gases darbietet. In dieser Hinsicht kommt zunächst in Betracht die Untersuchung unseres Lebenselementes, der atmosphärischen Luft. Auf Grund vielfältiger Untersuchungen hatte man bisher die Zusammensetzung der Luft unter den verschiedenen Breiten der Erde und in verschiedenen Höhen über dem Erdboden als eine gleiche und con-

stante erachtet und der von R. Bunsen bestimmte Sauerstoffgehalt von 20,96 Vol. Proc. ward allgemein und allerorten als der richtige angesehen. Neuere Beobachtungen weisen jedoch darauf hin, dass die Annahme der erwähnten Constanz nicht unbedingt zulässig sei, dass vielmehr in der Zusammensetzung der Atmosphäre ganz merkbare Schwankungen einzutreten vermögen, bedingt durch eine wechselnde Vertheilung und Entwicklung der Vegetation auf der Erdoberfläche. Es scheint, dass in den Tropen die Sauerstoffabsorption eine reichlichere sei, als in der Nähe der Pole, wenigstens wurde von Ph. v. Jolly [1]) unter dem herrschenden Aequatorialstrom der Atmosphäre (Föhn) der geringste, unter dem Polarstrom der grösste Sauerstoffgehalt beobachtet.

Zunächst muss auf die Abweichung hingewiesen werden, welche man an den Resultaten der gravimetrischen und der eudiometrischen Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre wahrnimmt. Regnault hat gefunden, dass 1 Liter Luft 1,293187 g., 1 Liter Sauerstoff 1,429802 g., 1 Liter Stickstoff 1,256167 g. wiegt. Hieraus berechnet sich der Sauerstoffgehalt der Luft zu 21,32 Vol. Proc., während doch auf eudiometrischem Wege, durch Verpuffung mit Wasserstoff, gefunden wurden in

Bern	=	20,80
Kopenhagen	=	20,79
Genf	=	20,81
Heidelberg	=	20,96
Paris	=	20,90 bis 21,00.

Aus verschiedenen Gründen sind die eudiometrischen Bestimmungen als die richtigeren zu betrachten und man darf annehmen, dass der mögliche Fehler, den sie einschliessen, $\pm$ 0,01 Vol. Proc. nicht überschreitet.

Wie erwähnt hat nun Ph. v. Jolly die Zusammensetzung der Atmosphäre neuerdings abermals zum Gegenstande der Untersuchung gemacht und beträchtlich grössere Schwankungen wahrgenommen. Es fand derselbe 1875 bis 1876 durch Wägung im Minimum 20,477 Vol. Proc., im Maximum 20,965 Vol. Proc., 1877 durch eudiometrische Messung im Minimum 20,53 Vol. Proc., im Maximum 21,01 Vol. Proc. Sauerstoff.

Wenn, wie dies nur zu wahrscheinlich ist, zu verschiedenen Jahreszeiten, bei verschiedener Windrichtung, überhaupt unter verschiedenen Verhältnissen die Zusammensetzung der Luft

---

[1]) Ph. v. Jolly, Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. 6, 520.

einem Wechsel unterworfen ist, so wäre es zunächst von höchstem meteorologischen Interesse, denselben Tag für Tag zu verfolgen, und dies würde mit hinreichender Genauigkeit durch die Sauerstoff-Bestimmungsmethode unter Anwendung von Phosphor (a. 2.) oder vielleicht noch besser, wenn auch minder einfach, durch das Verbrennungsverfahren (b.) zu ermöglichen sein. Demgemäss müssten zunächst bei den hervorragenden, später bei sämmtlichen meteorologischen Stationen Sauerstoff-Bestimmungsapparate aufgestellt, in tägliche Benutzung genommen und die gefundenen Gehalte in die Stationsjournale eingetragen werden. Es ist nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich, dass man auf diese Weise zu wichtigen und interessanten Daten gelangen und namentlich einen beachtenswerthen Zusammenhang des Sauerstoffgehaltes der Luft mit der Stromrichtung derselben herausfinden würde.

Für den Gasanalytiker würde die beobachtete Variation des Sauerstoffgehaltes der Luft insofern von Bedeutung sein, als er sie in allen den Fällen, wo derselbe Gasverbrennungen mit Luft vornimmt, behufs Erlangung eines genauen Resultates zu berücksichtigen, mithin in die Correction hereinzuziehen hätte.

Eine anderweite practische Bedeutung würde die Sauerstoffbestimmung in allen den Fällen erlangen, wo es sich um die industrielle Gewinnung von Sauerstoffgas handelt. Bekanntlich hat die Verwendung des Sauerstoffgases für Beleuchtungsapparate in den letzten Jahren erfreuliche Erfolge aufzuweisen gehabt [1]), wenn ihre Zukunft auch durch die Fortschritte, die man inmittelst auf dem Gebiete der electrischen Beleuchtung gemacht hat, in gewissem Grade wieder in Frage gestellt worden sein mag. Sicherlich wird das Bestreben, ein billiges Sauerstoffgas darzustellen und namentlich den Lnftsauerstoff zu concentriren in alle Zeit rege bleiben, und der Erfolg desselben lässt sich nur auf dem Wege der Gasuntersuchung feststellen. Aussichtsvoller, als die chemischen, sind aller Wahrscheinlichkeit nach die mechanischen Verfahrungsweisen, deren man sich zur Isolirung oder doch Anreicherung des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs bedient hat; es sei in dieser Hinsicht nur erinnert an die dialytische Methode von Th. Graham [2]) und an das

---

[1]) Alphons Oppenheim in A. W. Hofmann's Bericht über die Entwickl. d. chem. Industrie, I, 1.

[2]) Th. Graham, Compt. rend., 63, 471.

Absorptionsverfahren von Mallet [1]) und von Philipps [2]), welche sauerstoffreiche Luft von continuirlicher Pressung liefern, so dass dieselbe ohne vorherige Aufsammlung in Gasbehältern irgend einem Verbrennungsherde zugeführt und somit zur Beleuchtung oder Heizung verwendet werden kann.

Die Verschiedenheit des Absorptionsvermögens, welches Wasser auf Sauerstoff und Stickstoff äussert und welches die Grundlage der Mallet'schen Sauerstoff-Gewinnungsmethode bildet, tritt ferner zu Tage in der Zusammensetzung der in natürlichen Wässern, insbesondere der im Meerwasser enthaltenen Luft, welche in der Neuzeit den Gegenstand eingehender Forschung bildet. Nach den Untersuchungen, welche O. Jacobsen [3]) während der Fahrten der Pomerania auf der Ost- und Nordsee anstellte, beträgt der Sauerstoffgehalt der im Oberflächenwasser jener Meere enthaltenen Luft 33,64 und 34,14 Vol. Proc.; wie wichtige Schlüsse lässt diese Wahrnehmung auf das animalische Leben im Ocean zu und wie lebhaft macht sie den Wunsch rege, auch den Sauerstoffgehalt der von fliessenden Wässern, stagnirenden Wässern, von Grund- und Regenwasser gelösten Luft festgestellt zu sehen!

Unentbehrlich ist uns die analytische Bestimmung des Sauerstoffs für das Studium der Oxydationsvorgänge im Allgemeinen und des Verbrennungsprocesses im Besonderen.

Was zunächst die sogenannte langsame Verbrennung anlangt, wie sie uns namentlich in Gestalt der Verwesung und Vermoderung entgegentritt, so hat man dieser, ihrem Verlauf und ihren Wirkungen erst seit verhältnissmässig kurzer Zeit erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt, gedrängt namentlich von Missständen in hygienischer Beziehung. Das periodische Auftreten ansteckender Krankheiten in gewissen Gegenden und in volkreichen Städten wurde Veranlassung zur häufigen Untersuchung der Boden- und Grundluft, die viel ventilirte Kirchhofsfrage zu derjenigen der Gräberluft, aber man hat hierbei in vielleicht nicht ganz ausreichender Weise sein Hauptaugenmerk auf die Bestimmung der entstandenen Kohlensäure, weniger auf diejenige des verbliebenen Sauerstoffs gerichtet. Es will scheinen, als ob die Feststellung des Verhältnisses von Sauerstoff zu Stick-

---

[1]) Mallet, Digl. pol. J., 199, 112.
[2]) Philipps, Der Sauerstoff, Berlin 1871, 24.
[3]) O. Jacobsen, Journ. f. pract. Chemie, N. F. 19, 401.

stoff in diesem Falle zu viel richtigeren, namentlich von der Bodenbeschaffenheit weniger abhängigen Ergebnissen führen müsste, als die Bestimmung der leichtabsorbirbaren und verhältnissmässig leichtlöslichen Kohlensäure. Die Probenahme würde in der S. 379 beschriebenen Weise, die Sauerstoffbestimmung womöglich durch Phosphor (a. 2.) zu erfolgen haben, natürlich nachdem das Gas durch Waschen mit concentrirter Kalilauge von seinem Kohlensäuregehalt, den man ausserdem noch bestimmen kann, befreit worden ist. Es würden derartige Bestimmungen, die ja nicht die mindeste Schwierigkeit darbieten, von jedem Laien ausgeführt werden können und ihre Ausführung würde diejenige der Kohlensäurebestimmung an Einfachheit noch übertreffen.

In das Gebiet der langsamen Verbrennung fällt ferner der Process der Athmung, welchen man zur Zeit ebenfalls fast ausschliesslich durch Kohlensäurebestimmungen zu controliren pflegt; sodann die unter Erhitzung verlaufende Oxydation feuchter Erzschlieche, welche namentlich bei arsenhaltigen Erzen, mit einer ganz beträchtlichen Sauerstoffabsorption verbunden sein muss; die unter dem Einfluss der Kohle eintretende Verminderung des Sauerstoffgehaltes der Luft der Steinkohlengruben u. a. m. Was die letztgenannte Erscheinung anbelangt, so verfolgt man dieselbe bei den Königlich Sächsischen Steinkohlenwerken in Zaukeroda durch häufige Untersuchung der Grubenluft mittelst eines Orsat'schen Apparates, der gleichzeitig die Bestimmung der emanirten Kohlensäure gestattet (vergl. S. 370).

Auch die Beurtheilung anderer bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur verlaufender Oxydationsprocesse, wie sie im chemischen Fabrikbetriebe so häufig vorkommen, kann die Vornahme von Sauerstoffbestimmungen nützlich erscheinen lassen und es sei in dieser Hinsicht, um nur einige Beispiele zu nennen, an die Oxydation der Sodarückstände, an diejenige des Weldonschlammes, an den Sauerstoffverbrauch beim Deacon'schen Process der Chlorbereitung und bei der Schwefelsäurefabrikation erinnert.

Ganz besonders hat man den Werth der Bestimmung des in Röst- und Bleikammergasen enthaltenen Sauerstoffs schon längst würdigen gelernt und dafür verschiedene Methoden vorgeschlagen, welche zum Theil inmittelst wieder hinfällig ge-

worden sind. Dies gilt z. B. von der Methode L. Vogt's [1]), bei welcher die Sauerstoffabsorption durch frisch gefälltes Eisenhydroxydul bewerkstelligt wird, dann aber unter Umständen einen ganzen Tag Zeit in Anspruch nimmt und von der S. 403 bereits beschriebenen Methode P. Hart's, welche dem ungleich besseren Verfahren Lindemann's weichen musste. Auch das von A. Scheurer-Kestner [2]) benutzte Verfahren der Sauerstoffbestimmung mittelst Stickoxyd, welches ursprünglich von Pristley herrührt, hat sich nicht bewährt. Es bestand darin, dass man das zu untersuchende Gas, nachdem es von einem etwaigen Kohlensäuregehalt befreit worden war, in einem Eudiometer zur Abmessung brachte, sodann aus einer graduirten Röhre Stickoxyd zutreten liess und die Contraction bestimmte, welche in Folge von Untersalpetersäure-Bildung eintrat. Diese, durch 3 dividirt, sollte den Sauerstoffgehalt ergeben. A. Scheurer-Kestner theilt bei Veröffentlichung des Verfahrens mit, dass es von Leuten ohne alle wissenschaftliche Erfahrung ausgeübt werden könne und dass es seit 18 Monaten in Thann tägliche Anwendung bei der Untersuchung der Gase von Dampfkesselfeuerungen finde. Was die Richtigkeit der Resultate anlange, so komme diese der unter Anwendung von Pyrogallussäure erzielten gleich.

Max Liebig [3]), welcher diese Angaben einer Prüfung unterzog, überzeugte sich jedoch von der Unzuverlässigkeit der Scheurer-Kestner'schen Methode und construirte speciell für die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Bleikammergase den S. 153 beschriebenen Apparat, bei welchem die Absorption mittelst alkalischer Pyrogallussäurelösung vorgenommen wird und welcher, da er genaue Resultate giebt und ein ungemein rasches Arbeiten gestattet, in vielen Fabriken Einbürgerung gefunden hat.

Der durchschnittliche Sauerstoffgehalt der aus der Bleikammer austretenden Gase soll, der jetzt wohl allgemein acceptirten Annahme M. Gerstenhöfer's gemäss, 6 Vol. Proc. betragen, Dieser Gehalt ist mithin so erheblich, dass er sich mit voller Sicherheit auch im Orsat'schen Apparate bestimmen lässt, und dieser gestattet in Fällen, wo es sich um die Untersuchung von

---

[1]) L. Vogt, Journ. f. pract. Chem., N. F. 7, 358; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1873, 450.

[2]) A. Scheurer-Kestner, Bulletin de la soc. indust. de Mulhouse, 1868; Civilingenieur, 15, 163; Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1869, 483.

[3]) Max Liebig, Dingl. pol. J., 207, 37 u. 233, 396.

Röstgasen handelt, die gleichzeitige Bestimmung der schwefligen Säure, was unter Umständen sehr willkommen sein kann. Im Uebrigen empfiehlt sich für die alleinige Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Kammergasen ganz besonders das Verfahren von Otto Lindemann (S. 404). Sehr zweckmässig ist endlich der Rath G. Lunge's [1]), dem zufolge man nicht einzelne Proben der austretenden Kammergase nehmen, sondern während eines längeren Zeitraumes, z. B. innerhalb 24 Stunden, ein grösseres Quantum des Gases, vielleicht 50 Liter, durch einen grossen Aspirator absaugen und hierauf den Untersuchungsapparat mit dieser Durchschnittsprobe füllen soll.

Der Process der lebhaften Verbrennung, dessen wir uns zur Erzeugung von Licht und Wärme bedienen, ist in seinem Verlaufe natürlich ebenfalls abhängig von der grösseren oder geringeren Sauerstoffzufuhr zum verbrennenden Körper und kann somit am besten an der Hand der Gasanalyse verfolgt werden.

Von wie grossem Einfluss die Sauerstoffzufuhr auf die Leuchtkraft einer Flamme ist, ergiebt sich, abgesehen von der täglichen Erfahrung, aus den ausgezeichneten Untersuchungen Karl Heumann's [2]) und so kann denn namentlich ein Sauerstoff-(Luft-)Gehalt des Leuchtgases dessen Leuchtkraft beeinträchtigen. Die Bestimmung desselben würde am besten mittelst Pyrogallussäure erfolgen, da Phosphor in diesem Falle seine Wirkung versagt.

Von höchster Wichtigkeit ist die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der bei der Verbrennung unserer Heizmaterialien entstehenden gasförmigen Producte, der sogenannten Rauch- oder Verbrennungsgase. Es gestattet diese Bestimmung einen Rückschluss auf die Intensität der Verbrennung, mithin auf die Menge der entwickelten, der zur Ausnutzung gelangten und der verloren gegangenen Wärme, auf die Führung des Schürprocesses, die Zweckmässigkeit der Ofenconstruction und dergleichen mehr. Keinesfalls lässt sich in der Praxis eine vollkommene Verbrennung unter Zuführung der theoretischen Luftmenge erreichen, man muss immer einen Luftüberschuss anwenden, diesen aber auf das thunlichst niedrige Maass beschränken, weil er mit erhitzt werden muss, die Intensität der Ver-

---

[1]) G. Lunge, Handb. d. Soda-Industrie, I, 233.

[2]) K. Heumann, Dingl. pol. J., 217, 199. 341; 221, 263; 223, 195; 225, 450. 589.

brennung abschwächt und das Volumen der wärmeentführenden Verbrennungsgase, mithin den Wärmeverlust, vermehrt. Dagegen hat Luftmangel die Bildung von Kohlenoxyd zur Folge. Man nimmt gewöhnlich an, dass eine vollständige Verbrennung ohne Kohlenoxydbildung erfolge, wenn der Luftzutritt das Doppelte der theoretischen Menge betrage [1]), doch kann dies durchaus nicht als allgemein zutreffende Regel gelten, weil die Beschaffenheit des Brennmaterials, die Schichthöhe desselben, die Stärke des Essenzuges von ausserordentlich modificirendem Einfluss sein können. Fast jede Feuerungsanlage fordert ihr besonderes Studium und diese Studien sind in der Neuzeit in ausgiebiger und erfreulicher Weise vorgenommen worden (vergl. Kohlensäure, S. 365) und werden hoffentlich immer mehr Eingang finden. Voraussichtlich wird auch die Zeit kommen, wo man es mit Hilfe der Gasanalyse ermöglicht, mehr Klarheit in die bei hohen Verbrennungstemperaturen eintretenden Dissociationserscheinungen zu bringen, welche aus naheliegenden Gründen die höchte Aufmerksamkeit verdienen. [2])

Fünfte Gruppe.

Kohlenoxyd.

Obwohl das Kohlenoxyd insofern ein indifferenter Körper ist, als es sich weder mit Säuren noch mit Basen zu salzartigen Verbindungen vereinigen lässt, so vermag es doch mehrere chemische Wirkungen zu äussern, welche es zur Bestimmung auf dem Wege der Absorption befähigen. So tritt es beim Ueberleiten über gelinde erhitztes Kaliumhydroxyd, oder besser Natronkalk, mit diesen zu ameisensaurem Salze zusammen; es wird durch Palladiumchlorür unter Abscheidung von metallischem Palladium in absorbirbare Kohlensäure umgewandelt und endlich von saurer oder ammoniakalischer Kupferchlorürlösung leicht und reichlich aufgenommen, wobei sich die sogenannte Berthelot'sche Verbindung bildet. Letzterwähntes Absorptionsmittel ist es namentlich, welches ausgedehnte Anwendung zu

---

[1]) H. Meidinger, Feuerungsstudien, Karlsruhe 1878, 26.

[2]) Vergl. u. a. S. Perissé, Ueber Verbrennungstemperaturen, Revue universelle 1875, Bd. 38, 269; Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure, 1876, Bd. 20, 477.

Zwecken der Gasanalyse findet, und zwar ist hierbei die salzsaure Kupferchlorürlösung der ammoniakalischen im Allgemeinen vorzuziehen.

Wir sind ferner im Stande, das Kohlenoxyd auf dem Wege der Verbrennung zu bestimmen. Die Verpuffung mit Luft oder Sauerstoff, welche unter Zusatz einer genügenden Menge electrolytischen Knallgases erfolgen muss, ist zwar ausführbar, aber weder gebräuchlich noch empfehlenswerth; zumeist wird die Verbrennung durch glühendes Kupferoxyd, oder durch Luft unter Vermittlung von Palladiumasbest bewerkstelligt. Oxydirtes Schwefelplatin, welches die Ueberführung des Kohlenoxyds in Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt (E. v. Meyer), hat bis jetzt keine Anwendung für diesen Zweck gefunden.

1 Vol. Kohlenoxyd bedarf $^1/_2$ Vol. Sauerstoff oder $2^1/_2$ Vol. Luft zur Verbrennung.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

Bestimmung durch Verbrennung.

1) Nach R. Fresenius.

Man bewirkt die Verbrennung durch glühendes Kupferoxyd unter Anwendung des S. 192 eingehend beschriebenen Verfahrens und bringt die gebildete Kohlensäure zur Wägung.

1 g. $CO_2 = 0{,}6363$ g. $= 507{,}25$ cbcm. CO.

2) Nach C. Stöckmann.

Man saugt das zu untersuchende Gas von der Entnahmestelle durch die S. 16 beschriebene Saug- und Messflasche ab und ermittelt dabei sein Volumen. Bevor es in die Flasche eintritt, hat es ein mit Asbest gefülltes Filtrirröhrchen, ein Chlorcalciumrohr und einen mit Kalilauge beschickten Kaliapparat, welche letztere gewogen sind, zu passiren. Es dienen dieselben zur Rückhaltung, beziehentlich Bestimmung des im Gase enthaltenen Staubes, des Wasserdampfs und der Kohlensäure. In der Flasche kommen somit die nichtabsorbirbaren Gase, Kohlenoxyd, Stickstoff, etwa vorhandener Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe zur Ansammlung.

Die Verbrennung des Gases erfolgt derart, dass man es aus dem Sammel- und Messgefäss zunächst durch mehrere Trockenröhren und dann durch ein zum Glühen erhitztes, mit Kupferoxyd gefülltes Verbrennungsrohr leitet, an dessen anderes Ende sich ein gewogenes Chlorcalciumrohr für die Auffangung des durch die Verbrennung der Wasserstoffverbindungen entstandenen Wassers, ein Kaliapparat für die Absorption der entstandenen Kohlensäure und eine weitere Sammelflasche für die Messung des verbliebenen Stickstoffs anschliessen.

Hinsichtlich der Einzelnheiten des seiner Zeit ganz verdienstvollen, inmittelst aber durch die Auffindung einfacherer Methoden entbehrlich gewordenen Verfahrens, sowie hinsichtlich der sich an dasselbe anschliessenden ziemlich weitläufigen Rechnung muss auf die Originalarbeit [1]) verwiesen werden.

B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

a) Bestimmung durch Absorption.

Das zu untersuchende Gas wird, sofern dies erforderlich ist, zunächst durch Kalilauge von Kohlensäure und anderen durch diese absorbirbaren Gasarten, durch alkalische Pyrogallussäure oder durch Phosphor von Sauerstoff befreit. Die vollkommene Entfernung namentlich des letzteren ist unerlässlich, weil derselbe von dem als Absorptionsmittel für das Kohlenoxyd dienenden Kupferchlorür ebenfalls gebunden wird. Das Abmessen des Gases und die absorptiometrische Bestimmung des darin enthaltenen Kohlenoxyds wird unter Anwendung einer Gasbürette, am besten derjenigen von H. Bunte oder W. Hempel, oder mittelst des Orsat'schen Apparates vorgenommen. Bedingt es die Construction des Apparates, dass man die Kupferchlorürlösung in das Messgefäss selbst einzubringen hat, so nimmt man das hinterherige Auswaschen zunächst mit salzsäurehaltigem und dann erst mit reinem Wasser vor. Im andern Falle tritt Ausscheidung von Kupferchlorür ein. Die Volumenabnahme zeigt die Menge des vorhanden gewesenen Kohlenoxyds direct an.

$$1\ ^{\text{cbcm}} = 0{,}001254\ \text{g.}\ CO.$$

---

[1]) C. Stöckmann, Die Gase des Hohofens und der Siemens-Generatoren. Ruhrort 1876.

b) Bestimmung durch Verbrennung.

Das zu untersuchende Gas muss frei sein von absorbirbaren und brennbaren Gasarten und soll neben Kohlenoxyd womöglich nur Stickstoff, sowie eine zur Verbrennung ausreichende Menge Sauerstoff enthalten. War es sauerstofffrei, so fügt man ihm nach dem Abmessen in einer Hempel'schen Bürette eine genügende Menge Luft zu, welche mindestens das $2^1/_2$fache vom Volumen des vorhandenen Kohlenoxyds, sicherheitshalber aber etwas mehr betragen soll und die man ebenfalls genau zu messen hat. Man verbindet hierauf die Bürette mit einer einfach mit Wasser gefüllten Pipette, indem man zwischen beide ein mit Palladiumasbest gefülltes capillares Verbrennungsrohr (S. 258) einschaltet, erhitzt letzteres durch ein darunter entzündetes Flämmchen und lässt das Gas aus der Bürette in die Pipette übertreten. Die Verbrennung erfolgt vollständig schon bei einmaligem Gasdurchgange und macht sich durch deutliches Erglühen des Asbests an der Eintrittsstelle bemerklich. Nachdem man das Gas in die Bürette zurückgebracht hat, bestimmt man durch erneute Ablesung die eingetretene Contraction; durch Verdoppelung derselben erhält man das vorhanden gewesene Kohlenoxydvolumen.

Genauer ist es, die aus der Verbrennung des Kohlenoxydes hervorgegangene Kohlensäure zu bestimmen, indem man das Gas in eine mit Kalilauge beschickte Absorptionspipette umfüllt, oder gleich bei der Verbrennung eine solche, an Stelle der oben genannten, nur Wasser enthaltenden, ansetzt. Da die Verbrennung nach dem Vorgange:

$$CO + O = CO$$
$$2 \text{ Vol.} + 1 \text{ Vol.} = 2 \text{ Vol.}$$

erfolgt war, so wird die bei erneuter Messung beobachtete Volumenverminderung (Contraction durch Verbrennung + Contraction durch Absorption der Kohlensäure) bei der Multiplication mit $^2/_3$ den Gehalt des Gases an Kohlenoxyd ergeben.

$$1 \text{ cbcm} = 0{,}001254 \text{ g. } CO.$$

Will man diese Methode auf den so häufig vorkommenden Fall der Untersuchung von Rauchgasen anwenden, für die man jetzt zumeist den Orsat'schen Apparat benutzt, so bedarf man hierzu einer Hempel'schen Gasbürette, einer einfachen Absorptionspipette mit Kalilauge, einer doppelten Absorptionspipette mit alkalischer Pyrogallussäure, oder statt deren einer Phosphor-

pipette, und eines gewöhnlichen, sowie eines Palladium-Asbest enthaltenden Capillarrohrs. Man bringt das Gas zur Absaugung und Abmessung, absorbirt hierauf in bekannter Weise durch Kalilauge die vorhandene Kohlensäure und ermittelt aus der Volumenabnahme deren Menge; in gleicher Weise absorbirt und bestimmt man durch Pyrogallussäure oder Phosphor den im Gase enthaltenen Sauerstoff, fügt endlich dem verbliebenen kohlenoxydhaltigen Gasrest ein ausreichendes, genau gemessenes Luftvolumen zu, setzt die Verbrennungscapillare und die Kalipipette an und bewirkt nach eingeleiteter Erhitzung die Verbrennung des Kohlenoxyds und die Absorption der entstandenen Kohlensäure. Aus der Differenz ergiebt sich nach Abzug des zugesetzten Luftvolumens die im Gase enthaltene Stickstoffmenge. Es nimmt diese Art der Untersuchung bei grosser Genauigkeit wenig Zeit in Anspruch.

Practische Anwendung der Kohlenoxyd-Bestimmung.

Die Verbrennung unserer Heizmaterialien kann bekanntlich, je nach den Umständen, unter denen sie erfolgt, einen sehr verschiedenen Verlauf nehmen, ja es darf diese Verbrennung als ein ziemlich complicirter, vielen Variationen unterliegender chemischer Vorgang betrachtet werden. Bei der Verbrennung des Kohlenstoffs entsteht immer zunächst Kohlensäure; die Entstehung der niedrigeren Oxydationsstufe des Kohlenstoffs, des Kohlenoxyds, ist als ein secundärer Process zu betrachten, der dann Platz greift, wenn die anfänglich gebildete Verbrennungskohlensäure hinterher mit einem Ueberschuss stark glühenden Brennmaterials in Berührung kommt und auf solche Weise Reduction erleidet. Es können für den Eintritt der Kohlenoxydbildung die verschiedensten Ursachen maassgebend sein, als Ofenconstruction, Essenzug, Schichthöhe des Brennmaterials, die ja sämmtlich auf die Intensität der Verbrennung, wie überhaupt auf ihren chemischen Verlauf influiren. Die Kohlenoxydbildung selbst aber ist immer gleichbedeutend mit einem Verlust an Brennmaterial, denn einestheils erfolgt sie unter Wärmebindung, also unter Herabziehung des Heizeffectes, und anderntheils zieht das entstandene Kohlenoxyd, mit Ausnahme einzelner bestimmter Fälle, mit den Rauchgasen unverbrannt und ungenutzt ins Weite. Es erhellt hieraus, wie wichtig und nothwendig die Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes der Verbrennungsgase ist und dass man

über die richtige Construction und Führung einer Feuerungsanlage eigentlich nur durch die Gasanalyse Klarheit erlangen kann.

Die Verbrennungsgase der Rost- und Generatorgas-Feuerungsanlagen sollen frei von Kohlenoxyd sein, natürlich ohne deshalb einen zu grossen Ueberschuss an Sauerstoff aufzuweisen. Ganz anders gestaltet sich das Verhältniss bei den Oefen mit hoher Brennmaterialschicht, den Hoch- und Schachtöfen. Bei diesen Oefen, welche überdies zumeist mit verkoktem Brennmaterial arbeiten, sind die Bedingungen der Bildung von Kohlenoxyd überaus günstig, da die gesammte in der Verbrennungszone gebildete Kohlensäure die darüber liegende, in ihrem unteren Theile heftig glühende Säule des Brennmaterials zu passiren hat und auf diesem Wege genügende Gelegenheit zur Reduction findet. Nimmt man an, dass diese Reduction eine vollständige sei, so müsste bei dem Sauerstoffgehalt der Luft von 20,96 Vol. Proc. das Verbrennungsproduct bestehen aus

34,66	Vol. Proc.	*CO*
65,34	„ „	*N*
100,00	Vol. Proc.	

Dieser Kohlenoxydgehalt wird in der unteren Zone des Hochofens, wenig über der Form, nicht allein erreicht, sondern häufig noch überschritten, weil das Brennmaterial gleichzeitig als Reductionsmittel für das oxydische Erz dient, also zum Theil durch reinen, nicht mit Stickstoff verdünnten Sauerstoff verbrannt wird. Im Uebrigen ist der Kohlenoxydgehalt der Hochofengase ein ziemlich wechselnder, seiner Reductionswirkung halber nach der Gicht zu abnehmender. Zur Erleichterung des Vergleichs pflegt man ihn, sowie den gleichzeitig vorhandenen Kohlensäuregehalt, auf 100 Vol. Stickstoff zu beziehen, weil dieses Gas nur ganz untergeordneten Antheil an der chemischen Reaction nimmt und deshalb den ganzen Ofenschacht als unveränderliche Grösse durchläuft. Der Kohlenoxydgehalt der Gichtgase beträgt oft 40 Vol. auf 100 Vol. Stickstoff, kann jedoch weit unter diese Grenze sinken, ohne dass die Gase ihre Brennbarkeit und damit ihre Verwendbarkeit als Heizmaterial einbüssen. In directem Zusammenhange mit dem Betrag desselben steht aber naturgemässer Weise der Brennwerth des Gases und aus diesem Grunde schon, wie auch aus anderen auf den Schmelzprocess bezüglichen Ursachen, macht sich dessen Untersuchung nothwendig.

Die Verfolgung der Reactionen in verschiedenen Ofenzonen ist ebenfalls am besten an der Hand der Gasanalyse möglich und es kann ein derartiges Studium unter Umständen zu Aufschlüssen führen, welche in wissenschaftlicher wie in ökonomischer Beziehung von höchster Wichtigkeit sind. Ganz besonders ist dies der Fall bei Schachtöfen, welche unter Preisgabe der Gichtgase arbeiten, ihre Verbrennungsproducte also, und mit ihnen das Kohlenoxyd, ohne weitere Benutzung in die Luft absetzen. Es ist natürlich ein grosser Unterschied im Brennmaterialaufgang, ob ein solches Gichtgas mit 15 ja 20 Vol. Proc. Kohlenoxyd entweicht, oder ob man es ermöglicht, den Kohlenoxydgehalt auf 6 bis 7 Vol. Proc. herabzuziehen, wie das durch Veränderung der Satzführung und Windpressung häufig möglich ist.

Dass auch die Heizanlagen zur Erwärmung bewohnter Räume, insbesondere die Kaminheizung, Ofenheizung und Luftheizung Anlass zur Bildung von Kohlenoxyd und mitunter zum unliebsamen, ja gesundheitsgefährlichen Austritt desselben in die Zimmerluft geben können, ist eine altbekannte, oft beobachtete Thatsache. Wenn auch die plumpen, durch grobe Unkenntniss herbeigeführten Vergiftungen durch „Kohlendunst“ [1]), wie sie das Schliessen der jetzt wohl überall abgeschafften Ofenklappe zur Folge hatte, nur noch vereinzelt vorkommen dürften, so hat man doch bei der hohen Gefährlichkeit des Kohlenoxyds allen Grund, dessen Auftreten in künstlich erwärmten Räumen nachzuspüren. Allerdings ist man mit den in dieser Hinsicht geäusserten Bedenken und Befürchtungen entschieden zu weit gegangen. Ein überheizter eiserner Zimmerofen beginnt zu riechen, namentlich weil die organischen Staubpartikel, die immer in der Luft schweben, bei Berührung mit seiner äusseren Wandung versengt werden und gleichen brenzlichen Geruch zeigt aus gleichem Grunde zuweilen die calorifèrische Warm-

[1]) Vergl. hierüber u. a.: Gutachten des Zwickauer ärztl. Vereins über die sog. Luftheizung u. deren Zulässigkeit für Schulen, Zwickau 1874; Otto Krause, Der Luftwechsel in den Lehrzimmern der Annaberg-Buchholzer Schulen und des Königl. Seminars zu Zschopau, Annaberg 1874; Friedr. Gottschalk, Ueber die Nachweisbarkeit des Kohlenoxyds in sehr kleinen Mengen und einige Bemerkungen zu der sog. Luftheizungsfrage, Leipzig 1877; Alexander Müller, Ueber die Arbeiten betr. die Heizung und Ventilation in den städtischen Schulen Berlins, Eulenbergs Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Medicin u. öffentl. Sanitätswesen, N. F. XXVIII, 2.

luft, wie die Luftheizungen sie liefern. Sehr häufig hat man diesen Umstand bei den hitzigen Kämpfen, welche ob der grösseren oder geringeren Zweckmässigkeit des einen und des anderen Central-Heizungsverfahrens entbrannt sind, zu Ungunsten der Luftheizung ausgebeutet und wenn nicht immer, so doch gewiss auch nicht selten mit Unrecht. Denn jener brenzliche Geruch tritt schon weit unter der Temperatur auf, bei welcher die Durchlässigkeit des Eisens für Kohlenoxydgas beginnt, und wenn man ihn auch schon aus Annehmlichkeitsrücksichten zu vermeiden suchen wird, so kann er allein doch keinesfalls als Beweis für das Vorhandensein von Kohlenoxyd gelten. So aber ist, wie Alexander Müller a. a. O. treffend sagt, das Kohlenoxydgas in der Ventilations- und Heizfrage ein wirkliches enfant terrible geworden und zwar in Folge eines gefährlichen Halbwissens, in Folge ungenügender oder selbst ungenauer Untersuchungen.

Die quantitative Bestimmung so überaus minimaler Kohlenoxydmengen, wie sie im vorliegenden Falle in Frage kommen, hat nun aber ihre ganz bedeutenden Schwierigkeiten. Meist lauten die Angaben auf „Spuren“ oder auf „zweifelhafte Spuren“, wodurch der Werth des Resultates vollkommen in Frage gestellt ist. Gustav Wolffhügel [1]) spricht es direct aus, dass „keine der bisher in der Kohlenoxydfrage in Anwendung gekommenen Methoden im Stande sei, jenen überaus minimalen Kohlenoxydgehalt zu bestimmen, durch welchen die Luft eines mit glühendem gusseisernem Ofen geheizten Raumes nur verunreinigt sein kann“, und diese Aeusserung dürfte die Wahrheit treffen.

Die Methoden zur Bestimmung des Kohlenoxyds in der Zimmerluft suchen ihr Ziel auf zweierlei Weise zu erreichen.

Der einen derselben, der sogenannten Palladiumprobe, liegt die von Rud. Böttger [2]) entdeckte Reaction zu Grunde, der zufolge schon sehr geringe Kohlenoxydmengen in einer Auflösung von Palladiumchlorür, oder besser Natriumpalladiumchlorür, eine Ausscheidung von feinvertheiltem, schwarzem Palladium hervorbringen. Es wurde diese Methode von Friedr. Gottschalk (a. a. O.) geprüft und dabei gefunden, dass sich

[1]) Gustav Wolffhügel, Zeitschr. für Biologie, 1878, 511; Adolph Wolpert, Theorie und Praxis der Ventilation und Luftheizung, Braunschweig 1879, 2. Aufl., 288.

[2]) Rud. Böttger, Journ. f. pract. Chemie, 76, 233.

Die Verfolgung der Reactionen in [illegible] Ofenzonen ist ebenfalls am besten an der H[illegible] möglich und es kann ein derartiges Studi[illegible] zu Aufschlüssen führen, welche in wisser[illegible] nomischer Beziehung von höchster W[illegible] sonders ist dies der Fall bei Schach[illegible] gabe der Gichtgase arbeiten, i[illegible] und mit ihnen das Kohlenoxyd [illegible] Luft absetzen. Es ist natürlic[illegible] materialaufgang, ob ein so[illegible] Kohlenoxyd entweicht, o[illegible] oxydgehalt auf 6 bis [illegible] Veränderung der S[illegible] lich ist.

Dass auch [illegible] Räume, insb[illegible] Luftheizr[illegible] zum unl[illegible] in die [illegible] acht[illegible] k[illegible]

Fünfte Gruppe. — Kohlenoxyd.

[illegible] liefern. Sehr häufig hat man [illegible] Schwierigkeit, welche es [illegible] und das eines der [illegible] zu Unglücksfällen [illegible] des [illegible] Gehalt [illegible] Gewerbe [illegible] Gehalt [illegible] 415

[illegible] 2 cbcm Kohlenoxyd, [illegible] worden waren, eine allerdings mit [illegible] erkennbare Reaction; 2 cbcm Kohlenoxyd [illegible] enthalten jedoch 2,5 mg und reduciren 9,5 mg Palladium; schon 1/10 dieser Palladiummenge aber giebt, in Lösung gebracht und mit reinem Kohlenoxyd, oder mit einem ameisensauren Salze behandelt, eine Reaction, die jedenfalls viel kräftiger ist, als die bei dem erwähnten Versuch geschilderte. Dies deutet darauf hin, dass nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des vorhandenen Kohlenoxyds absorbirt worden war, wie sich denn überhaupt die Schwierigkeit der Absorption mit zunehmender Verdünnung erhöhen wird. Jedenfalls ist diese Methode der Kohlenoxydbestimmung noch nicht genügend durchgeprüft, um in streitigen Fällen entscheidend sein zu können.

Die zweite der erwähnten Methoden, welche man die Blutprobe genannt hat, fusst auf dem von Hoppe-Seyler[1]) beobachteten characteristischen Verhalten verdünnter Hämoglobinlösungen vor dem Spectroscope. Bringt man wässerige 1/1000 Hämoglobinlösung in etwa 1 cm dicker Schicht zwischen den Spalt eines Spectralapparates und die Sonne oder eine Lampenflamme, so zeigen sich im grünen Theile des Spectrums zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* zwei Absorptionsstreifen. Diese Streifen sind noch deutlich zu erkennen, wenn 1 g. Hämoglobin in 10000 cbcm Wasser gelöst, in 1 cm dicker Schicht vom

---

[1]) Hoppe-Seyler, Arch. f. pathol. Anatomie und Physiologie, *1862*, 23, 446.

nlicht durchstrahlt wird. Es erleidet jedoch, wie Stokes [1]) eses Spectrum eine Veränderung, wenn reducirende Agen- z. B. Schwefelammonium, ammonikalische Auflösungen ure, weinsaures Zinnoxydul u. a. auf das Hämoglobin nd ihm den Sauerstoffgehalt entziehen. Dann ver- Absorptionslinien und an ihrer Stelle tritt ein begrenzter Streifen zwischen *D* und *E* auf, wel- pectralreaction des reducirten Hämoglobins es kann durch Schütteln der Flüssigkeit mit in sauerstoffhaltiges Hämoglobin (Oxyhämo- werden.

tickoxyd wirken ebenfalls auf Hämoglobin- teln damit die Entstehung ziemlich be- des Kohlenoxyd-Hämoglobins und amoglobins, veranlassend, von denen also liegenden Fall nur die erstgenannte in Betracht zu ziehen ist. Man nahm lange an, dass das Kohlenoxyd-Hämoglobin sich nicht wieder in Oxyhämoglobin zurückverwandeln lasse, bis Liman [2]) nachwies, dass dies bei langem Schütteln mit Luft doch der Fall sei. Diese Beobachtung ist insofern von Wichtigkeit, als sie die Zuverlässigkeit der sogleich zu beschreibenden „Blutprobe“ auf Kohlenoxyd wieder etwas in Frage stellt und mindestens anfechtbar machen kann.

Die Spectralreaction des Kohlenoxyd-Hämoglobins unterscheidet sich insofern von derjenigen des Oxyhämoglobins, als die oben erwähnten Absorptionsstreifen ein wenig blasser, verwaschener und etwas mehr nach links gerückt erscheinen, als bei reinem Blut. Deutlich und zweifellos tritt aber der Unterschied dann hervor, wenn man der Flüssigkeit einige Tropfen Schwefelammonium zufügt. Dann fliessen bei normalem Blute in Folge der eingetretenen Reduction die beiden Absorptionsstreifen zu einem einzigen breiten und verwaschenen Streifen zusammen, während dieselben bei Gegenwart von Kohlenoxyd unverändert stehen bleiben.

Hermann W. Vogel [3]) bedient sich dieses Unterscheidungs-

---

[1]) Stokes, Phil. Mag., 1864, 28, 391.

[2]) Liman, Chem. Centralbl., 1876, 389.

[3]) Hermann W. Vogel, Ber. der deutschen chem. Ges., 1877, 792, 1878, 235. Handb. der pract. Spectralanalyse, Nördlingen, 1878, 375.

merkmals zur Nachweisung minimaler Mengen Kohlenoxyd in der Zimmerluft und verfährt dabei in folgender Weise:

In dem Raume, dessen Luft der Untersuchung unterworfen werden soll, entleert man eine mit Wasser gefüllte Flasche von etwa 100 ^{cbcm} Inhalt und giesst 2 bis 3 ^{cbcm} eines sehr stark mit Wasser verdünnten Blutes hinein, welches eben nur noch einen Stich in's Rothe, dabei aber in 1,8 bis 2 ^{cm} dicker Schicht, also z. B. in einem Reagensglase, die erwähnten Absorptionsstreifen des Hämoglobins deutlich zeigt, wenn man es vor den Spectralapparat bringt. Schüttelt man diese Lösung mit der Luft nur eine Minute lang, so tritt bei Gegenwart von Kohlenoxyd schon eine Farbenveränderung ein und es erscheint die Blutlösung mehr rosa, während die Absorptionsstreifen die bereits beschriebene Verschiebung und Verwaschung erleiden; bei Schwefelammoniumzusatz bleibt diese Reaction unverändert, während, wie erwähnt, beim Fehlen von Kohlenoxyd die beiden Absorptionsbänder dann sofort zu einem verwaschenen Streifen zusammenfliessen.

Die Ausführung dieser Untersuchung ist mithin höchst einfach. Da zur Hervorbringung der Reaction ein einziges Tröpfchen Blut genügt, so kann man dieses in Ermangelung von Thierblut dem eigenen Körper entnehmen, doch hat Vogel auch 8 Tage altes mit Salicylsäure conservirtes Blut mit gutem Erfolge benutzt.

Die Blutprobe ist keine eigentliche quantitative Bestimmungsmethode, sie soll nur dazu dienen, minimale Kohlenoxydmengen in der Luft nachzuweisen, um dadurch ein Anhalten über die Gesundheitsgefährlichkeit der letzteren zu erlangen. Die Grenze dieser Nachweisbarkeit war bei den Versuchen Vogel's bei 0,25 Vol. Proc. erreicht, sobald Sauerstoff vorhanden war, welcher die Reaction entschieden beeinträchtigt; in sauerstofffreien Gasen liessen sich mittelst Blut noch 0,10 Vol. Proc. nachweisen.

Es kann mithin dieser Methode keine allzugrosse Empfindlichkeit zugesprochen werden; trotzdem bezeichnet sie Hermann W. Vogel als ausreichend für hygienische Zwecke, indem er von der Ansicht ausgeht, dass eine Zimmerluft, die nicht mehr im Stande ist, auf in hohem Grade verdünntes Blut zu reagiren, auch nicht befähigt sein kann, das concentrirte Blut der menschlichen Lungen zu vergiften. Demgemäss würde eine 0,25 Vol. Proc. Kohlenoxyd enthaltende Zimmerluft nicht als schädlich zu betrachten sein. Derselben Meinung neigt sich Gustav

Wolffhügel [1]) zu, welcher im Uebrigen der Blutprobe den Vorzug vor der Palladiumprobe giebt, weil die Reaction unzweideutig und empfindlich genug sei, um damit die Frage der sanitären Zulässigkeit einer Heiz- resp. Zimmerluft zu entscheiden, weil sie mit einem kleinen Luftvolumen in der kürzesten Zeit Aufschluss gebe und sich dadurch auch für practische Zwecke empfehle.

Die Richtigkeit der Annahme, dass eine Luft mit 0,25 Vol. Proc. Kohlenoxyd als unschädlich zu betrachten sei, hat jedoch durch die neuesten Untersuchungen Walther Hempel's [2]) eine bedenkliche Erschütterung erfahren. Ausgehend von der Thatsache, dass es nicht gelingt, einem Gasgemisch, welches sehr geringe Mengen von Kohlenoxyd enthält, mit einer verdünnten Blutlösung in einem Kaliapparat oder durch Schütteln dasselbe vollständig zu entziehen, kam Hempel auf den Gedanken, ob es nicht möglich sei, in lebenden Thieren, deren Lungen Absorptionsapparate von unvergleichlicher Vollkommenheit darbieten und die Anwendung unverdünnten Blutes gestatten, Kohlenoxydgas zu concentriren und so die Grenze des Nachweises weiter hinaus zu rücken.

Als Versuchsthiere dienten Mäuse, welche, nachdem sie 1 bis 2 Stunden lang in einem 10 Liter betragenden kohlenoxydhaltigen Gasstrome geathmet hatten, durch Ertränken getödtet wurden, worauf man denselben durch Zerschneiden in der Herzgegend eine Blutprobe entnahm und diese spectralanalytisch untersuchte. Hierbei ergab sich:

1) Dass man bei Verwendung grösserer Gasvolumina von mindestens 10 Litern, sowohl mit verdünntem Blute, als mit dem lebenden Thier (Maus) Kohlenoxyd in einer Verdünnung bis zu 0,05 Vol. Proc. mit Leichtigkeit, ohne irgend welchen Zweifel nachweisen kann.
2) Dass die Grenze der Nachweisbarkeit mittelst einer Maus bei 0,03 Vol. Proc., im verdünnten Blut etwa bei 0,05 Vol. Proc. liegt.
3) Dass starke Vergiftungserscheinungen von 0,05 Vol. Proc. an zu beobachten sind.

Auf Grund dieser Versuche glaubt W. Hempel, dass man zur Untersuchung der Zimmerluft auf Kohlenoxyd sich entweder

---

[1]) Gustav Wolffhügel, Kohlenoxyd und gusseiserne Oefen, Zeitschr. f. Biologie, 14, 506.

[2]) Walther Hempel, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1879, 399.

der Vogel'schen Probe in der Weise bedienen muss, dass man wenige Cubikcentimeter ganz verdünntes Blut in einen Absorptionsapparat bringt und dann mindestens 10 Liter Luft durchleitet, oder, was in vielen Fällen bequemer sein wird und einen schärferen Nachweis gestattet, dass man eine Maus in einer der gebräuchlichen haubenförmigen Drahtsiebfallen einige Stunden in dem fraglichen Raume athmen lässt und dann ihr Blut der Untersuchung unterwirft.

Durch diese Arbeiten W. Hempel's ist eine ganz beträchtliche Verschärfung der Vogel'schen Blutprobe erreicht, gleichzeitig aber auch die hohe Giftigkeit des Kohlenoxydgases erwiesen worden. Es fragt sich nun, ob der Werth der einen denjenigen der anderen Beobachtung nicht wieder aufhebt und ob die Vogel'sche Blutprobe auch in der getroffenen Abänderung überhaupt im Stande ist, über die Gesundheitsschädlichkeit einer kohlenoxydhaltigen Zimmerluft zu entscheiden? Jedenfalls würde, obigen Versuchen zufolge, eine jede Zimmerluft, in welcher sich durch die Hämoglobinreaction noch Kohlenoxyd nachweisen lässt, als vergiftet gelten müssen.

Der Verfasser kann nicht umhin, darauf aufmerksam zu machen, dass man sich zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung selbst unendlich geringer Kohlenoxydgehalte in der Luft aller Wahrscheinlichkeit nach der unter B. b. beschriebenen Methode mit Vortheil bedienen könnte, bei welcher das Kohlenoxyd in ungemein einfacher und vollkommener Weise der Verbrennung unterworfen und in leicht absorbirbare Kohlensäure übergeführt wird. Natürlich würde eine derartige Bestimmungsweise nicht allein die vorherige Entfernung aller in der Luft enthaltenen Kohlensäure, sondern überhaupt die Beseitigung jeder anderen Kohlenstoffverbindung voraussetzen, und hierin liegt allerdings eine nicht wegzuleugnende Schwierigkeit, vor der man jedoch nicht zurückschrecken darf, so lange man ihre Grösse nicht kennt. Die vollkommene Beseitigung des Staubes ist auf dem Wege der Filtration möglich; dagegen fragt es sich, ob bei der Versengung des Staubes an heissen Ofenwandungen flüchtige, nicht absorbirbare Kohlenwasserstoff-Verbindungen gebildet werden, oder ob solche in geringen Mengen in der ursprünglichen Luft, sowie in den gasförmigen Exhalationen lebender Wesen enthalten sind? Ueber diese Fragen würde man auf dem angedeuteten Wege Aufschluss erhalten und deshalb schon dürften einige erläuternde Worte darüber am Platze sein.

Apparat und Handhabung desselben würden ziemlich einfacher Natur sein. Die zu untersuchende Luft hätte zunächst ein mit lockerer gekrempelter Baumwolle gefülltes Filtrirrohr zu passiren, in dessen Ausgangsende man zweckmässig einen losen Asbestpfropfen einschieben würde, um ein etwaiges Fortreissen von Baumwollstaub unmöglich zu machen. Aus diesem würde man die Luft durch mehrere gut wirkende, mit concentrirter Kalilauge beschickte Waschapparate und zuletzt durch ein mit festem Aetzkali oder mit Natronkalk gefülltes Rohr treten lassen, um sie von jeder Spur von Kohlensäure zu befreien. Nun hätte der Verbrennungsapparat zu folgen, welcher einfach aus einem kurzen Stück strengflüssigem Glasrohr besteht, in dessen Mitte sich eine Schicht hochhaltigen Palladium- oder Platinasbests befindet, die durch eine untergestellte Flamme in gelindem Glühen erhalten werden kann. Etwa vorhandenes Kohlenoxyd gelangt dann durch deren Vermittelung zur vollkommenen Verbrennung und die entstandene Kohlensäure könnte mit grösster Vollkommenheit in titrirtem Barytwasser zurückgehalten und dann bestimmt werden.

Einmal in Gang gesetzt, würde der Apparat sich selbst überlassen bleiben können und man vermöchte unter Anwendung eines entsprechend grossen Aspirators von bekanntem Wasserinhalte sehr bedeutende Luftquanten dieser Behandlung zu unterwerfen und damit die kleinsten Mengen Kohlenoxyd zur Bestimmung zu bringen.

Die Methoden, deren man sich zur Untersuchung der Zimmerluft bedient, benutzt man auch zur Bestimmung des Kohlenoxyds in der Luft unterirdischer, mit Sprengarbeit getriebener Baue. Der Pulverdampf, wie er bei Felssprengungen entsteht, enthält 3 bis 5 Vol. Proc. Kohlenoxyd, und häufiges Einathmen desselben bei Gruben- und Tunnelbauten, sowie bei Belagerungen, vermag in der Arbeiterschaft die sogenannte Minenkrankheit zu erzeugen. Allerdings hat man die Entstehung dieser Krankheit auch dem Auftreten geringer Mengen Schwefelwasserstoff bei der Pulververbrennung Schuld geben wollen, jedenfalls aber entbehrt eine derartige Annahme der Wahrscheinlichkeit. [1])

---

[1]) Vergl. Herm. Eulenberg, Die Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen, Braunschweig 1865, S. 110; Ludwig Hirt, Die Gasinhalations-Krankheiten, Breslau u. Leipzig 1873, S. 37.

Eine anderweite Quelle der Entstehung von Kohlenoxyd bildet die trockne Destillation organischer Stoffe. Die bei der Verkohlung und Verkokung der Brennstoffe entweichenden gasförmigen Producte sind sämmtlich kohlenoxydhaltig; demgemäss sehen wir auch einen Kohlenoxydgehalt von etwa 10 Vol. Proc. im Leuchtgase, einen höheren noch in den Generatorgasen auftreten. Ganz besonders reich an Kohlenoxyd sind das sogenannte Wassergas, wie es durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Holzkohle entsteht, und die Heizgase der ohne oder mit Wasserdampf betriebenen Kokegeneratoren. In den gasförmigen Leuchtstoffen bildet das Kohlenoxyd einen wichtigen Lichtträger, während ihm die Heizgase zum Theil ihren Heizwerth verdanken, und deshalb ist bei beiden die Feststellung des Kohlenoxydgehaltes von Wichtigkeit. Bei derselben bedient man sich durchweg des unter B. a. mitgetheilten absorptiometrischen Verfahrens.

Sechste Gruppe.

Stickoxydul, Wasserstoff, Grubengas, Aethylen (schwere Kohlenwasserstoffe), Kohlenoxysulfid, Stickstoff.

a) Stickoxydul.

Die Bestimmung des Stickoxyduls hat namentlich um deshalb beträchtliche Schwierigkeit, weil dieses Gas verhältnissmässig leicht und reichlich in wässrigen Flüssigkeiten löslich ist und weil es ferner fast in allen technisch beachtenswerthen Fällen in geringer Menge auftritt, mithin von einem Ueberschuss anderer Gase getrennt werden muss. Bevor man zur Bestimmung des Stickoxydulgehaltes eines Gases schreiten kann, muss man letzterem auf dem Wege der Absorption alle die etwa vorhandenen Gasbestandtheile entziehen, welche den Gruppen I bis V angehören, und es kann dann nicht ausbleiben, dass man in Folge der Anwendung verschiedener Absorptionsmittel einen Verlust an Stickoxydul erleidet. Wollte man diese Absorptionsmittel vorher mit Stickoxydulgas sättigen, so würde man ebensowohl einen Fehler begehen und nach Befinden Stickoxydul finden, wo gar keines vorhanden war. Eben so misslich ist die Bestimmung des Stickoxyduls neben den übrigen der Gruppe VI an-

gehörenden Gasen, sofern diese brennbar sind, denn es verhält sich diesen gegenüber in vieler Hinsicht dem Sauerstoff ähnlich, es vermag in höherer Temperatur ihre Verbrennung zu unterhalten, um dabei selbst in Stickstoff überzugehen. Vielfache Versuche, dieses Verhalten des Stickoxyduls zu seiner Bestimmung zu benutzen, sind fehlgeschlagen. So hatte man z. B. gehofft, das Stickoxydul unter Vermittelung von Palladiumasbest mit überschüssigem Wasserstoff zu verbrennen, wobei nach dem Vorgange

$$N_2O + 2H = 2N + H_2O$$
$$2\text{ Vol.} + 2\text{ Vol.} = 2\text{ Vol.} + 2\text{ Vol.}$$

in Folge der Verdichtung des entstehenden Wasserdampfs eine Contraction auf die Hälfte hätte eintreten müssen. Die Verbrennung erfolgte auch in leichtester Weise, aber die Resultate fielen nicht constant aus, weil sich eine unwillkommene Nebenreaction vollzog, die in der Bildung weisser Nebel von salpetersaurem oder salpetrigsaurem Ammonium sichtbar wurde.

Auf die Bestimmung des Stickoxyduls durch Zerlegung mittelst glühender Kohle unter nachheriger Absorption der gebildeten Kohlensäure wurde verzichtet, weil die grosse Neigung der Kohle, Gase zu absorbiren, wenig Genauigkeit erwarten liess, und so kann denn nur eine einzige Bestimmungsweise des Stickoxyduls mitgetheilt werden, welche recht befriedigende Resultate ergeben hat, die aber ebenfalls die Abwesenheit brennbarer Gase voraussetzt. Dieselbe besteht im Ueberleiten des stickoxydulhaltigen Gases über einen electrisch glühenden Palladiumdraht, wobei das Stickoxydul nach der Gleichung

$$N_2O = 2N + O$$
$$2\text{ Vol.} = 2\text{ Vol.} + 1\text{ Vol.},$$

also unter Vermehrung seines Volumens auf das Anderthalbfache, zerfällt. Man kann diese Zerlegung in einem Grisoumeter oder unter Anwendung der S. 260 beschriebenen in Fig. 115 abgebildeten Verbrennungscapillare bewerkstelligen. Dieselbe ist nach mehrmaligem Gasdurchgange vollendet und die Gegenwart von Sauerstoff, von Stickstoff und von Kohlensäure beeinträchtigt ihren Ausfall nicht, während andere Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs als das Stickoxydul, also Stickoxyd, salpetrige Säure und Untersalpetersäure, vorher beseitigt werden müssen. Da diese Beseitigung eine leichte, keine Stickoxydulverluste herbeiführende

ist, andere Gase aber, als die genannten, für gewöhnlich nicht in Frage kommen, so dürfte die erwähnte Bestimmungsweise dem augenblicklich vorhandenen Bedürfniss genügen.

Practische Anwendung der Stickoxydul-Bestimmung.

Aus der interessanten Arbeit Oscar Liebreich's[1]) wird ersichtlich, welche bedeutende Rolle das Stickoxydul als Anästheticum spielt, wie man es jetzt in ausgedehntem Maassstabe darstellt und es in comprimirtem Zustand in den Handel bringt, damit es therapeutischen Zwecken diene. Es setzt die Comprimirung des Gases, namentlich wenn sie bis zur Verflüssigung gehen soll, volle Reinheit desselben voraus und diese lässt sich durch eine Untersuchung in der oben erwähnten Weise in wenigen Augenblicken bewerkstelligen.

Verwendet man zur Erzeugung der Narkose reines Stickoxydul, wie das jetzt zumeist der Fall ist, so ist es nöthig, die Einathmung zeitweilig zu unterbrechen und Luft in die Lungen zu führen. Paul Bert[2]) hat nun aber nachgewiesen, dass man auch Stickoxydul, mit Luft gemischt, athmen und auf diese Weise eine langandauernde Empfindungslosigkeit herbeiführen könne, ohne dass die normale Respiration eine Störung erleidet. Nur muss in diesem Falle das Gasgemenge von sich gleichbleibender Zusammensetzung sein und unter Druck geathmet werden. Könnte sich hier zur Einhaltung der richtigen Bedingungen die Gasanalyse als nützlich erweisen, so würde das Gleiche für die vom Verf. vorgeschlagene Anwendung athmungsfähiger Mischungen vom Stickoxydul und reinem Sauerstoff gelten. Endlich sei der unappetitlichen und deshalb entschieden verwerflichen Wiederverwendung des ausgeathmeten Stickoxyduls für weitere Narkosen gedacht, welche jetzt vielfach geübt wird und die nur bei einem bestimmtem, nicht zu unterschreitendem Gehalt der von Kohlensäure befreiten Athmungsluft möglich ist.

---

[1]) Oscar Liebreich, Ueber die pract. Verwerthung des Stickoxydulgases in A. W. Hofmann's Bericht über d. Entwickl. der chem. Industrie, Braunschweig 1875, I, 214. Vergl. ferner: Das Stickoxydul, seine Herstellung, Anwendung u. Wirkung als Anästheticum, Berlin 1877; Cl. Winkler, Stickoxydulgas und Stickoxydulwasser; Dingl. pol. J., 231, 368.

[2]) Paul Bert, Compt. rendus, 1878, 87, 728.

In der Grossindustrie sehen wir das Stickoxydul zuweilen entstehen, wenn Reductionsmittel unter geeigneten Verhältnissen auf Salpetersäure oder deren Abkömmlinge einwirken. Fast jede Stickoxydentwickelung ist von nebenher laufender Bildung von Stickoxydul begleitet, wie ja bekanntlich selbst eine theilweise Reduction zu Stickstoff einzutreten vermag. Solcher zu weit gehender Reduction verdanken die bei der Schwefelsäurefabrikation beobachteten Salpetersäureverluste zum Theil ihre Entstehung. Die Frage, ob, unter welchen Umständen und wie viel Stickoxydul sich beim Bleikammerprocess bilde, ist zwar oft genug aufgeworfen, nie aber ernstlich erörtert worden, einzig weil es an sicheren Untersuchungsmethoden fehlte. In der That hat die Bestimmung des Stickoxydulgehaltes der Bleikammergase ausserordentliche Schwierigkeiten, schon weil dieser Gehalt immer ein äusserst geringer sein wird. Die oben mitgetheilte Methode der Stickoxydul-Bestimmung ist in diesem Fall, wo es sich um Hundertel, ja vielleicht Tausendel von Procenten handelt, nicht anwendbar und der beste Weg zur Erlangung wenigstens annähernd richtiger Resultate würde vielleicht noch darin bestehen, dass man ein bedeutendes Volumen des fraglichen Kammergases durch concentrirte Schwefelsäure von salpetriger Säure und Untersalpetersäure, durch feuchten Phosphor von Sauerstoff befreite, es hierauf mit einem seinen Stickoxydulgehalt weit überwiegenden Volumen Wasserstoff mischte und endlich über schwach erhitzten Palladiumasbest leitete. Unter solchen Umständen würde das Stickoxydul der Hauptmenge nach in Ammoniak übergeführt werden, welches sich in Salzsäure auffangen und gewichts- oder maassanalytisch bestimmen liesse. Quantitative Versuche hierüber liegen nicht vor und sie allein können über die Tauglichkeit des angedeuteten Verfahrens entscheiden.

Auch die Ueberleitung des sauerstofffreien Gases über glühende Kohle und die nachfolgende Absorption der gebildeten Kohlensäure wäre in diesem Falle vielleicht anwendbar.

b) Wasserstoff.

Absorptionsmittel für Wasserstoff im gewöhnlichen Sinne des Worts giebt es nicht, doch kommt die von Th. Graham entdeckte Fähigkeit des Palladiums, dieses Gas unter Bildung einer legirungsähnlichen Verbindung zu verdichten, die sogenannte

Occlusion des Wasserstoffs, in ihrer Erscheinung einer Absorption völlig gleich und ist auch zur Entfernung des Wasserstoffs aus Gasgemischen und zur gasvolumetrischen Bestimmung desselben benutzt worden.

Zumeist gründet sich jedoch die Bestimmung des Wasserstoffs auf dessen Brennbarkeit. Die Verbrennung durch Sauerstoff verläuft bekanntlich nach der Gleichung

$$\begin{aligned} 2\,H \quad &+ O \quad &= H_2O \\ 2\,\text{Vol.} &+ 1\,\text{Vol.} &= 2\,\text{Vol.} \end{aligned}$$

Da der entstandene Wasserdampf durch Verdichtung zum Verschwinden gelangt, so ist die Verbrennung von einer Contraction begleitet, deren Betrag bei der Multiplication mit $^2/_3$ das Volumen des vorhanden gewesenen Wasserstoffs ergiebt.

Die Verbrennung des Wasserstoffs mit reinem Sauerstoff erfolgt mit so grosser Heftigkeit, dass der Verbrennungsapparat durch die eintretende Explosion zertrümmert werden kann. Deshalb setzt man den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff besser in verdünntem Zustande, in Gestalt von Luft, zu, welche dabei gemessen werden muss. Nur bei der Untersuchung sehr stickstoffreicher Gasgemenge kann die Zufügung reinen Sauerstoffgases räthlich erscheinen. Derartige Gasmischungen lassen sich unter Vermittelung von Palladiumschwamm oder Palladiumasbest sehr leicht und schon bei niedriger Temperatur verbrennen, ohne dass Explosion zu befürchten steht, und ohne dass sich die Verbrennung auf einen Theil des vorhandenen Stickstoffs erstreckt.

Während im vorgedachten Falle die Verbrennung des Wasserstoffs eine allmählich vorschreitende ist und durch Erhitzung von aussen eingeleitet wird, gestaltet sie sich zu einer plötzlichen, sich im Moment durch die gesammte Gasmenge fortpflanzenden, wenn man den Weg der Verpuffung einschlägt. Hier wird die Entzündung durch den electrischen Funken veranlasst; die Explosion vermag jedoch nur dann einzutreten, wenn brennbares und nicht brennbares Gas im richtigen Verhältniss zu einander stehen. Wo dies nicht der Fall ist, oder wo grosse Mengen indifferenten Stickstoffs die Fortpflanzung der Explosion hindern würden, da giebt man eine Quantität auf electrolytischem Wege entwickelten Knallgases zu, welche ausreicht, das Gasgemenge explosionsfähig zu machen und welche nicht, oder doch nur ganz ohngefähr gemessen zu werden braucht, da sie bei der

Verpuffung nur Wasser liefert, also ohne Hinterlassung eines Gasrestes verschwindet.

Die Intensität der Verbrennung muss unter allen Umständen in gewissen Grenzen gehalten werden, nicht allein in Rücksicht auf die Apparate, sondern namentlich auch um deshalb, weil bei heftigen Explosionen ein Theil des vorhandenen Stickstoffs mit verbrennen kann, wodurch leicht beträchtliche Fehler herbeigeführt werden.

Die Verbrennung des Wasserstoffs durch Verpuffung muss demgemäss unter Beobachtung bestimmter Regeln erfolgen, deren Feststellung wir R. Bunsen [1]) zu danken haben und welche auf die Verpuffung sämmtlicher brennbarer Gase Anwendung finden. Man verwendet nämlich auf je 100 Vol. nicht brennbares Gas nie mehr als 26 bis 64 Vol. brennbares und ist dann sicher, dass kein Stickstoff mit verbrennt, also keine Salpetersäurebildung eintritt, das Gasgemenge selbst aber den erforderlichen Grad der Entzündlichkeit besitzt. Wiegen also in einem gegebenen Gasgemenge die brennbaren Gase über, so verdünnt man dasselbe durch ein ausreichendes, gemessenes Luftvolumen, bis das erwähnte Verhältniss erreicht ist; ist ihre Menge dagegen eine so geringe, dass die Mischung nicht explosionsfähig sein würde, so ertheilt man dieser durch Hinzufügung einer ausreichenden Menge Knallgas den erforderlichen Grad von Brennbarkeit.

In einzelnen Fällen bewirkt man die Verbrennung des Wasserstoffs auch durch erhitzte, reducirbare Metalloxyde und namentlich benutzt man hierzu das in der Elementaranalyse so viel verwendete Kupferoxyd. In allen Fällen müssen die den Gruppen I bis V angehörenden Gase vorher aus dem Gasgemenge entfernt werden.

1 Vol. Wasserstoff bedarf $^1/_2$ Vol. Sauerstoff oder $2^1/_2$ Vol. Luft zur Verbrennung.

---

[1]) R. Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., Braunschweig 1877, S. 73.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

Bestimmung durch Verbrennung.

1) Nach R. Fresenius.

Man bewirkt die Verbrennung durch glühendes Kupferoxyd unter Anwendung des S. 192 beschriebenen Verfahrens, bringt das gebildete Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohre zur Absorption und ermittelt die Gewichtszunahme.

1 g. H_2O = 0,1111 g. = 1240,07 ^{cbcm} H.

2) Nach C. Stöckmann.

Die Verbrennung erfolgt in der bei Kohlenoxyd (S. 413) beschriebenen Weise durch glühendes Kupferoxyd. Das Verfahren setzt das Vorhandensein relativ geringer Wasserstoffgehalte voraus. Hinsichtlich der Ausführung und der Berechnungsweise sei auf die Originalarbeit verwiesen.

B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

a) Bestimmung durch Absorption (Occlusion).

F. Wöhler [1]) hat einen Apparat angegeben, welcher gestattet, die merkwürdige Occlusion, die der Wasserstoff durch schwammiges Palladium erleidet, sichtbar vorzuführen. Gleichzeitig macht derselbe darauf aufmerksam, dass der mit Wasserstoff beladene Palladiumschwamm, an die Luft gebracht, glühend heiss wird und dass Palladium, durch Glühen an der Luft mit einer blaugrünen Oxydschicht versehen, in Wasserstoffgas unter freiwilliger Erhitzung wieder Reduction erleidet.

Diese Beobachtungen hat Walther Hempel [2]) mit Erfolg für die gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs verwerthet. Um dem verwendeten Palladium die erforderliche Wirksamkeit zu ertheilen, muss es oberflächlich oxydirt sein; man erhitzt es zu dem Ende in Portionen von etwa 1 g. auf dem Deckel eines Platintiegels nahe zum Glühen und füllt dann 4 bis 5 g. des solchergestalt mit einer ausreichend starken Oxydschicht überzogenen Metalls in eine U-Röhre von 4 ^{mm} lichter Weite und 20 ^{cm}

[1]) F. Wöhler, Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 1876, 1715.
[2]) Walther Hempel, Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 1879, 636.

Gesammtlänge, an dessen Enden rechtwinkelig abgebogene Capillarröhren angesetzt werden. Diese verbindet man mittelst kurzer Stücken Gummischlauch einestheils mit einer das zu untersuchende Gas enthaltenden Bürette (S. 228), anderntheils mit einer einfachen Gaspipette (S. 225), in gleicher Weise, wie dies bei dem in Fig. 102 (S. 232) abgebildeten Apparate durch eine einfache Capillare geschehen ist. Die verwendete Pipette wird hierbei mit reinem Wasser gefüllt.

Um die Reaction einzuleiten, ist es nöthig, dass das Palladium auf 90 bis 100° erwärmt werde. Man senkt deshalb das damit gefüllte U-Rohr in ein Becherglas, welches Wasser von der genannten Temperatur enthält, und treibt das Gas durch Heben der Niveauröhre in bekannter Weise nach der Pipette über und dann durch Senken jener in die Bürette zurück. Diese Operation wiederholt man etwa drei Mal und bewirkt dadurch eine so vollkommene Occlusion des Wasserstoffs, dass, wenn man das reine Gas anwendet, dieses vollkommen zum Verschwinden kommt, während im anderen Falle, wie bei Gegenwart von Sumpfgas und Stickstoff, ein nicht absorbirbarer Gasrest übrigbleibt, den man messen kann. Bevor man jedoch diese Messung vornimmt, ersetzt man das im Becherglase enthaltene heisse Wasser durch solches von Zimmertemperatur und führt den Gasrest noch zweimal durch das Palladiumrohr hin und her, um ihn abzukühlen. Es gelingt auf solche Weise mit Sicherheit, den Wasserstoff bis auf die letzte Spur zur Absorption zu bringen; die abgelesene Differenz entspricht seinem Volumen.

Um jedoch das Resultat zu einem richtigen zu machen, ist noch eine Correction nöthig. Denn das Palladiumrohr enthält eine geringe Menge Luft, deren Sauerstoff sich während der Operation mit dem verdichteten Wasserstoff zu Wasser vereinigt. Diese Luftmenge und demgemäss das ihr entsprechende Sauerstoffvolumen lässt sich ein- für allemal dadurch bestimmen, dass man das mit Palladium gefüllte U-Rohr auf der einen Seite durch einen Glasstopfen mit Gummistück schliesst, das andere Ende derselben aber mit einer ganz mit Wasser gefüllten Bürette verbindet, nachdem man es durch Einstellen in Wasser von 9° auf dessen Temperatur gebracht hatte. Wenn dies geschehen, erhitzt man es durch Eintauchen in siedendes Wasser auf 100°, führt also eine Temperaturerhöhung um 91° herbei, welche eine Ausdehnung des eingeschlossenen Gases um den dritten Theil

seines Volumens zur Folge hat, die man nun mit Hilfe der Bürette zu messen vermag. Man erfährt auf solche Weise die Grösse des im Palladiumrohre enthaltenen Luftvolumens und bringt dessen Sauerstoffgehalt jedesmal von dem occludirten Wasserstoff in Abzug; den Stickstoff dagegen rechnet man dem verbliebenen Gasrest zu.

Um dem mit Wasserstoff beladenen Palladium die frühere Wirksamkeit aufs Neue zu ertheilen, leitet man unter Anwendung einer Wasserluftpumpe einen raschen Luftstrom über dasselbe und beobachtet hierbei den Eintritt einer lebhaften Erhitzung, welche durch die eintretende Verbrennung des aufgenommenen Wasserstoffs herbeigeführt wird und in Folge deren sämmtliche Feuchtigkeit zur Verdampfung gelangt. Das trockne Palladium lässt sich dann leicht aus dem Rohre herausschütten und durch erneutes Glühen auf dem Deckel eines Platintiegels wieder oberflächlich oxydiren.

Die Hempel'sche Methode der Wasserstoffbestimmung auf dem Wege der Occlusion setzt, wenn sie gelingen soll, das Vorhandensein nicht zu geringer Wasserstoffmengen voraus, weshalb man armen Gasen reinen Wasserstoff zusetzen muss, ähnlich wie man zu verpuffenden Gasgemischen einen Zusatz von Knallgas giebt. Ausserdem aber ist ein Gelingen nur dann zu erwarten, wenn andere, absorbirbare Gase vorher mit thunlichster Sorgfalt aus dem Gasgemenge entfernt worden sind. Namentlich vermag das Vorhandensein von Kohlenoxyd und das, wenn auch nur spurenweise, von Salzsäure, wie endlich dasjenige grösserer Mengen Benzol- oder Alkoholdampf die Occlusion zu verhindern. Aus diesem Grunde bewerkstelligt Hempel die vorgängige Entfernung des Kohlenoxyds in diesem Falle nicht mit einer salzsauren, sondern mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung und hat gefunden, dass die geringen Mengen Ammoniak, die dabei in das Gas übergehen, ohne beeinträchtigende Wirkung sind. Das Verfahren lässt sich dann unter Erlangung vollkommener Schärfe anwenden zur Trennung des Wasserstoffs von

1) Sumpfgas und Stickstoff,
2) Aethylen und Stickstoff,
3) Kohlensäure und Stickstoff,
4) Wasserdampf,
5) Spuren von Ammoniak.

$1\ ^{obcm} = 0{,}0000896$ g. *H*.

b) Bestimmung durch Verbrennung.

1) Durch allmählige Verbrennung.

Wasserstoff lässt sich mit grosser Schärfe sowohl für sich, wie unter Umständen auch neben Grubengas, nicht aber neben Kohlenoxyd und schweren Kohlenwasserstoffen, bestimmen, wenn man ihn, mit überschüssiger Luft gemischt, über schwach erhitztes Palladium leitet. Er verbrennt dabei, auch wenn er nur in kleinster Menge vorhanden war, vollkommen und ohne Explosion zu Wasser. Nur dann, wenn man einem wasserstoffhaltigen Gasgemenge, statt Luft, reinen Sauerstoff zugiebt und die Verbrennung einleitet, hat man Explosion zu gewärtigen.

Die Verbrennung im Coquillion'schen Grisoumeter ist ausführbar, aber nur dann zulässig, wenn kein Grubengas vorhanden ist, weil dieses bei der hohen Temperatur der electrisch-glühenden Palladiumspirale ebenfalls mit verbrennt. Man bedient sich deshalb in solchen Fällen des von H. Bunte (S. 255) angegebenen Verfahrens, oder man verbrennt das Gasgemisch in der S. 258 beschriebenen Capillarröhre durch einen ganz gelinde erhitzten Palladiumasbest-Faden. Letztgenannte Methode ist ungemein bequem und hat dem Verf. auch bei Gegenwart von Sumpfgas in beliebiger Menge richtige Resultate gegeben. Die beobachtete Contraction, mit $^2/_3$ multiplicirt, entspricht dem vorhanden gewesenen Wasserstoffvolumen.

$$1\ ^{cbcm} = 0{,}0000896\ \text{g.}\ H.$$

2) Durch Verpuffung.

Man führt das zu untersuchende Gasgemenge, nach erfolgter Messung desselben in der Bürette, in eine Hempel'sche Explosionspipette (S. 244), oder in ein Seger'sches Eudiometer (S. 239) über, füllt eine zur Verbrennung ausreichende, ebenfalls genau gemessene Menge Luft, sowie das erforderliche Knallgas zu und bewirkt die Explosion durch den electrischen Funken. Bei Gegenwart von Kohlenwasserstoff-Verbindungen gelangen diese mit zur Verbrennung; ihre Menge, und damit diejenige des freien Wasserstoffs, wird in der unter Grubengas beschriebenen Weise ermittelt. Auch hier entsprechen, falls nur Wasserstoff zugegen war, $^2/_3$ der entstandenen Contraction dessen Volumen.

$$1\ ^{cbcm} = 0{,}0000896\ \text{g.}\ H.$$

Practische Anwendung der Wasserstoff-Bestimmung.

Die industrielle Anwendung des reinen Wasserstoffgases ist zur Zeit eine sehr untergeordnete und beschränkt sich wesentlich auf die Erzeugung hoher Temperaturen zum Schmelzen des Iridiums und seiner Legirungen, zum Löthen des Bleies, zur Beleuchtung durch die Hydro-Oxygengasflamme und auf die Herbeiführung von Reductionswirkungen durch nascirenden Wasserstoff, für welche die Umwandlung des Nitrobenzols in Anilin als Beispiel dienen kann. Die Verwendung reinen Wasserstoffgases, wie man solches durch Einwirkung von Zink oder Eisen auf verdünnte Säuren erhält, für die Zwecke der Luftschifffahrt ist gänzlich und wohl auf längere Zeit hinaus aufgegeben.

Um so häufiger begegnen wir der Anwendung wasserstoffhaltiger Gasgemische, wie solche in grösstem Maassstabe theils absichtlich erzeugt werden, theils als Nebenproduct bei technischen Processen abfallen. Wasserstoff ist stets enthalten in den Producten der trockenen Destillation organischer Stoffe und er bildet deshalb einen wesentlichen, 30 bis 50 Vol. Proc. betragenden Bestandtheil des Leuchtgases, der Gruppe der sogenannten Lichtträger zugehörend. Er tritt ebenso in wechselnder Menge auf in den durch Erhitzung fossiler Kohlen erzeugten Heizgasen, also z. B. in den Generatorgasen, in den Gasen der Koksöfen u. a. m. und mit der Höhe dieses Wasserstoffgehalts steigt im Allgemeinen auch der Heizwerth derartiger Gase.

Reichliche Wasserstoffbildung findet statt bei der Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle. Man erhält auf diese Weise das sogenannte Wassergas, ein Gemenge von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, dessen Zusammensetzung eine sehr verschiedene sein kann, je nachdem man eine geringere oder eine grössere Menge Wasserdampf anwendet. Giebt man letzteren im Ueberschuss, so lässt sich das anfänglich gebildete Kohlenoxyd fast vollständig zu Kohlensäure oxydiren, bei deren Beseitigung auf dem Wege der Absorption dann ein nahezu reines Wasserstoffgas übrig bleibt. Indem man das an sich nicht leuchtende Wasserstoffgas mit dem Dampf flüchtiger Kohlenwasserstoffe belud (carburirtes Wassergas), oder indem man in seiner Flamme ein Platindrahtgewebe ins Glühen brachte (Platingas), vermochte man dasselbe zu Beleuchtungszwecken

zu verwenden, wie dies in der That Jahre hindurch in Passy, Narbonne und Mastricht der Fall gewesen ist.

Mit grossem Erfolge ist in jüngster Zeit ein stickstoffhaltiges Wassergas für Heizzwecke benutzt worden, wie man solches durch Einführung von Wasserdampf in mit Holzkohlen oder Koks betriebene Generatoren erhält. Ueber die Erzeugung desselben liegt eine ungemein gründliche und interessante Arbeit vor, welche auf Veranlassung einer vom Verein von Gas- und Wasserfachmännern Deutschlands eingesetzten Commission von Herrn Dr. H. Bunte in München durchgeführt wurde [1]), und während welcher die Gasanalyse ausgedehnte Anwendung und vielfache Verbesserung erfuhr.

Zu erwähnen ist endlich noch der meist sehr untergeordnete Wasserstoffgehalt der Hochofengase, welcher bei deren Untersuchung Berücksichtigung finden muss.

In den Verbrennungsgasen (Rauchgasen) der Oefen mit Rost- oder Gasfeuerung soll dagegen Wasserstoff vollkommen fehlen, widrigenfalls man eine sehr mangelhafte Verbrennung anzunehmen hätte.

c) Grubengas.

Wir besitzen für das Gruben- oder Sumpfgas keine Absorptionsmittel und vermögen dasselbe nur auf dem Wege der Verbrennung zu bestimmen. Es erfolgt diese nach dem Vorgange:

$$CH_4 + 4\,O = CO_2 + 2\,H_2O$$
$$2\text{ Vol.} + 4\text{ Vol.} = 2\text{ Vol.} + 4\text{ Vol.}$$

Da der entstehende Wasserdampf sich condensirt und nur Kohlensäure gasförmig übrig bleibt, so findet eine Contraction auf $^1/_3$ des ursprünglichen Gasvolumens statt; die gebildete Kohlensäure aber, die sich absorptiometrisch bestimmen lässt, entspricht ihrem Volumen nach dem Volumen des ursprünglich vorhanden gewesenen Grubengases.

Die Verbrennung des Grubengases erfolgt gewöhnlich mit

---

[1]) Vergl. hierüber: H. Bunte, Ueber d. Production von Wassergas; Derselbe, Einf. Methode z. Berechnung des Nutzeffectes der Feuerungsanlagen aus dem Volumen der Verbrennungsproducte; Schilling, Die Generatoröfen auf der Münchner Gasanstalt; Commissions-Arbeiten, betr. die Versuche über die Leistungsfähigkeit der Kokegeneratoren unter verschiedenen Zugverhältnissen; Journ. f. Gasbeleucht., 1878 u. 1879.

Luft, erforderlichenfalls unter Hinzufügung von electrolytischem Knallgas, nach Befinden wohl auch von etwas reinem Sauerstoff. Die Entzündungstemperatur liegt zu hoch, als dass schwach erhitzter Palladiumasbest die Verbrennung eines Gemenges von Grubengas und Luft herbeizuführen vermöchte, es ist dazu das electrisch glühende Palladium erforderlich, welches die Vereinigung allmählich, ohne Verpuffung, oder der electrische Funke, welcher sie, jedoch nur bei Gegenwart ausreichender Mengen Knallgas, unter Explosion bewirkt. Hinsichtlich der in letzterem Falle einzuhaltenden Verhältnisse sei auf das beim Wasserstoff Gesagte (S. 431) verwiesen.

Leicht und vollständig erfolgt die Verbrennung des Grubengases beim Passiren einer Schicht glühenden Kupferoxyds.

Die Bestimmung des Grubengases durch Verbrennung setzt auf jeden Fall die vorherige Entfernung der den Gruppen I bis V angehörenden Gase, nach Befinden auch diejenige des Wasserstoffs und der schweren Kohlenwasserstoffe voraus. Erstere beseitigt man durch die bekannten Absorptionsmittel, den Wasserstoff entfernt man durch Occlusion, oder durch fractionirte Verbrennung in niedriger Temperatur, Aethylen und andere schwere Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure, Acetylen wohl auch durch ammonikalische Kupferchlorürlösung.

1 Vol. Grubengas bedarf 2 Vol. Sauerstoff oder 10 Vol. Luft zur Verbrennung.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

Bestimmung durch Verbrennung.

1) Nach R. Fresenius.

Man bewirkt die Verbrennung durch glühendes Kupferoxyd unter Anwendung des S. 192 beschriebenen Verfahrens und bringt das entstandene Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr, die gebildete Kohlensäure in einer gewogenen, mit Natronkalk gefüllten Röhre zur Absorption, worauf man die eingetretene Gewichtszunahme ermittelt. Unter der Voraussetzung, dass andere Kohlenwasserstoffe und freier Wasserstoff nicht zugegen waren, lässt sich aus der einen wie der anderen der beiden Wägungen die Menge des vorhanden gewesenen Grubengases berechnen.

$$1 \text{ g. } H_2O = 0{,}4444 \text{ g.} = 619{,}97 \text{ cbcm } CH_4$$
$$1 \text{ g. } CO_2 = 0{,}3636 \text{ g.} = 507{,}25 \text{ cbcm } CH_4.$$

2) Nach C. Stöckmann.

Die Verbrennung erfolgt in der bei Kohlenoxyd (S. 413) beschriebenen Weise durch glühendes Kupferoxyd. Hinsichtlich der Einzelnheiten der Ausführung und der Berechnungsweise sei auf die Originalarbeit verwiesen.

B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

Bestimmung durch Verbrennung.

1) Durch allmählige Verbrennung.

Durch J. Coquillion ist die schätzbare Wahrnehmung gemacht worden, dass Grubengas im Gemische mit einer beliebigen, jedenfalls aber ausreichenden Menge Luft bei Berührung mit einem electrisch glühenden Palladiumdrahte ohne Explosion und bis auf die kleinste Spur verbrennt. Andere brennbare Gase verhalten sich in gleicher Weise, können aber vorher entweder durch Absorption oder, da ihre Entzündungstemperatur viel niedriger liegt, als diejenige des Grubengases, durch Verbrennung unter Vermittelung von Palladiumasbest beseitigt und bestimmt werden. Es bleibt dann das Grubengas allein, häufiger mit Stickstoff gemengt, zurück.

Um letzterenfalls die Menge des Grubengases zu ermitteln, bringt man das Gasgemenge in einer Bürette zu Abmessung, mischt ein ausreichendes, mindestens das Zehnfache des zu erwartenden Grubengases betragendes Volumen Luft hinzu und führt das Gemisch 3 bis 4 Mal an einem in hellem electrischem Glühen befindlichem Palladiumdrahte vorüber, jedenfalls so lange, bis kein Volumenverminderung mehr eintritt. Hierauf überlässt man das Gas der Abkühlung, und ermittelt die eingetretene Contraction, deren Betrag bei der Division mit 2 das Volumen des vorhanden gewesenen Grubengases ergiebt.

Man kann diese Verbrennung entweder in einem Grisoumeter (S. 251) oder unter Anwendung der S. 260 beschriebenen Verbrennungscapillare vornehmen, welche man zwischen eine Hempel'sche Bürette und eine einfache Gaspipette, statt dessen wohl auch zwischen zwei Bunte'sche Büretten einschaltet, deren eine das zu untersuchende Gas enthält, während die andere mit Wasser gefüllt ist. (Vergl. S. 256.)

Will man sich nicht auf die blosse Ermittelung der eingetretenen Contraction beschränken, so kann man zur Controle

auch noch die entstandene Kohlensäure absorptiometrisch bestimmen, indem man das Gas nach beendeter Verbrennung in eine mit Kalilauge gefüllte Absorptionspipette übertreten lässt und dann in der Bürette zurückmisst.

$$1\ ^{cbcm}\ CO_2 = 1\ ^{cbcm} = 0{,}0007168\ \text{g.}\ CH_4.$$

2) Durch Verpuffung.

Nachdem man das zu untersuchende Gas in einer Gasbürette genau gemessen hat, lässt man es in eine Hempel'sche Explosionspipette (S. 244) oder in ein Seger'sches Eudiometer (S. 239) übertreten, fügt eine zur Verbrennung ausreichende Menge Luft, oder nach Befinden reines Sauerstoffgas, sowie die erforderliche Menge Knallgas zu und bewirkt die Explosion durch den electrischen Funken. Man ermittelt hierauf in (a. a. O.) beschriebener Weise die eingetretene Volumenverminderung, sowie durch Absorption mit Kalilauge die Menge der entstandenen Kohlensäure.

Hinsichtlich der einzuhaltenden Verhältnisse gelten im Allgemeinen die von Bunsen gegebenen Regeln (S. 431) und genauere Angaben lassen sich schwer machen, weil die Zusammensetzung des untersuchten Gases eine sehr verschiedene sein kann. Hempel verwendet z. B. auf 15 ^{cbcm} des fraglichen Gases 100 ^{cbcm} Luft und 40 bis 50 ^{cbcm} Knallgas, während Seger auf ein gleiches oder auch noch grösseres Gasvolumen bei der Analyse von Feuerungsgasen den Zusatz von 5 bis 10 ^{cbcm} reinen Sauerstoff und 25 bis 35 ^{cbcm} Knallgas, bei derjenigen von Generatorgasen den Zusatz von 20 bis 30 ^{cbcm} Sauerstoff und keinen oder einen geringen Knallgaszusatz vorschreibt. Hier lehrt einzig und allein Erfahrung das Rechte finden und nach wenigen Versuchen wird man sich die nöthige Uebung angeeignet haben.

Die Verpuffungsmethode setzt, wie dies oben bereits erwähnt wurde, zumeist die Abwesenheit aller absorbirbaren Gasarten, also auch diejenige der schweren Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Aethylens, voraus. Der zur Untersuchung gelangende Gasrest besteht mithin nur aus Grubengas oder aus Grubengas und Wasserstoff oder aus einem Gemenge dieser Gase mit Stickstoff.

Bei Abwesenheit von freiem Wasserstoff ist die Rechnung sehr einfach. Das Volumen des vorhanden gewesenen Grubengases ergiebt sich, wenn man die eingetretene Contraction vor Absorption der Kohlensäure mit 2, nach Absorption der

Kohlensäure mit 3 dividirt. Beide Quotienten müssen dann, falls der Versuch sonst richtig ausgeführt wurde, übereinstimmen. Bei Anwendung der mit Kalilauge gefüllten Hempel'schen Explosionspipette findet die Beseitigung der Kohlensäure jederzeit gleich im Verbrennungsapparate statt, weshalb in diesem Falle immer mit 3 dividirt werden muss.

Bei Anwesenheit von freiem Wasserstoff werden die oben erwähnten vor und nach Absorption der Kohlensäure erhaltenen Quotienten nicht übereinstimmen, wie denn überhaupt dann jene Art der Rechnung nicht zulässig ist. Das Verfahren ist vielmehr folgendes: Nach Ermittlung der eingetretenen Contraction bei der Verpuffung über Wasser (nicht über Kalilauge) bestimmt man die entstandene Kohlensäure in einer Gasbürette absorptiometrisch. Ihr Volumen entspricht dem Volumen des vorhanden gewesenen Grubengases. Man multiplicirt dasselbe mit 2 und subtrahirt das Product von der Gesammtcontraction; der Rest entspricht der durch die Verbrennung des Wasserstoffs verursachten Contraction, die man mit $^2/_3$ zu multipliciren hat, um das Volumen des ursprünglich vorhanden gewesenen Wasserstoffs zu erfahren.

Bei Anwendung der mit Kalilauge gefüllten Hempel'schen Explosionspipette gelangt die Kohlensäure sofort zur Absorption und findet sich deshalb in der hinterher an der Bürette abgelesenen Gesammtcontraction mit inbegriffen. Um die Menge des vorhanden gewesenen Wasserstoffs und Grubengases zu erfahren, muss man die Sauerstoffmenge kennen, die zu ihrer Verbrennung erforderlich war, und diese ergiebt sich aus der Differenz, wenn man den im Gase verbliebenen Sauerstoffüberschuss bestimmt. Man füllt deshalb das Gas in eine mit alkalischer Pyrogallussäure beschickte zusammengesetzte Absorptionspipette, schüttelt zwei Minuten lang um und misst den verbliebenen Gesammtstickstoff zurück. Sein Volumen, minus dem Volumen des in der Luft zugesetzten Stickstoffs, entspricht der Stickstoffmenge, welche in den 15 ^{cbcm} des zur Untersuchung verwendeten Gases enthalten war.

Das Volumen des in Gestalt von Luft zugesetzten Sauerstoffs, weniger dem Volumen des am Ende gefundenen unverbrauchten Sauerstoffs, hat zur Verbrennung des in 15 ^{cbcm} verwendeten Gases enthaltenen Grubengases und Wasserstoffs gedient. Die Contraction war direct gefunden worden.

Bezeichnet man nun das unbekannte Volumen des Gruben-

gases mit x, das des Wasserstoffs mit y, die Gesammtcontraction mit C, den verbrauchten Sauerstoff mit O, so hat man, aus den Verbrennungsverhältnissen der Gase abgeleitet, die beiden Gleichungen:

$$2x + {}^1/_2 y = O \quad \ldots\ldots\ldots 1)$$
$$2x + {}^3/_2 y = C \quad \ldots\ldots\ldots 2)$$

woraus folgt:

$$x = O - \frac{C}{3}; \quad y = \frac{4C}{3} - 2O$$

Die beiden Gleichungen ergeben die in 15 ^{cbcm} enthaltenen Volume Grubengas und Wasserstoff, die dann auf das Gesammtvolumen des nicht absorbirbaren Gasrestes umgerechnet werden müssen.

Die Trennung des Wasserstoffs vom Grubengase s. bei Wasserstoff B. a. und B. b. 1.

Practische Anwendung der Grubengas-Bestimmung.

Die Bezeichnung „Grubengas“, welche man dem leichten Kohlenwasserstoffgas gegeben, hat bekanntlich ihren Grund in dem häufigen Auftreten desselben in den Steinkohlenbergwerken, woselbst es sich zuweilen in gefahrbringender Menge ansammelt und dann im Gemenge mit Luft die sogenannten schlagenden Wetter bildet, deren Entzündung nur zu oft die traurigsten, verheerendsten Explosionen zur Folge gehabt hat. Auch anderwärts begegnet man der natürlichen Entwickelung dieses Gases; so z. B. im Salzgebirge, wo es als Begleiter der Soolquellen und der artesischen Brunnen auftritt, oder bei Tiefbohrungen in Freiheit gesetzt wird; in den Erdwachs- und Petroleumdistricten, wo es oft massenhaft zur Ausströmung gelangt, wie allenthalben da, wo Pflanzenüberreste unter Wasser der Zersetzung unterliegen, wie in stehenden Gewässern, Sümpfen und Morästen. Letztere Entstehungsweise hat ihm die Bezeichnung „Sumpfgas“ eingetragen.

Von besonderer Wichtigkeit ist das Auftreten des Grubengases in den Steinkohlenbergwerken, in denen es sich bald in minimaler Menge, aber stetig entwickelt, bald in Gestalt mächtiger Emanationen (Bläser) austritt. Man hat die verschiedenartigsten Mittel ergriffen, um der gefahrdrohenden Entzündung der Schlagwetter vorzubeugen (Sicherheitslampen), oder um

eine bedenkliche Anhäufung des Grubengases rechtzeitig und selbstthätig zur Anzeige zu bringen (Wetter-Indicatoren), ohne dadurch die angestrebte Verhütung von Unglücksfällen wirklich vollkommen zu erreichen.[1]) Erst in jüngster Zeit hat man sich der chemischen Untersuchung der Grubenluft zugewendet, nachdem eine Arbeit Ernst von Meyer's[2]) über die Zusammensetzung der in den Steinkohlen eingeschlossenen Gase sehr beherzigenswerthe Fingerzeige in dieser Richtung gegeben hatte.

In einer vortrefflichen Abhandlung: „Untersuchung der ausziehenden Wetterströme in den Steinkohlen-Bergwerken des Saarbeckens", betont A. Schondorff[3]), wie wünschenswerth es sei, dass die Chemie die Wetterführung in den Gruben, von deren gutem oder üblem Zustande das leibliche Wohl einer so grossen Zahl wackerer Männer abhinge, überwache und dadurch zur Vermeidung der erwähnten, oft schrecklichsten Katastrophen beitrage. Bis jetzt habe man namentlich schlecht ventilirten Orten, selbst den „Bläsern" Gase entnommen, um sie zu untersuchen, doch genüge dies nicht, wenn es sich darum handele, die Zweckmässigkeit der Wetterführung überhaupt zu beurtheilen.

Die Wetterverschlechterung in den Steinkohlengruben wird namentlich bewirkt durch die Sauerstoffverluste, hervorgerufen durch Athmung der Belegschaft und Brennen der Lampen; ferner durch den Zuwachs an Kohlensäure, entstanden durch gleichen Anlass, sowie durch allmählige Oxydation der Kohle und des Grubenholzes, durch Einwirkung saurer Grubenwässer auf dolomitisches Gestein u. dergl. m.; endlich durch das Zuströmen von Grubengas aus der Steinkohle. Schondorff suchte nun durch Untersuchung der ein- und ausströmenden Grubenwetter jene Veränderungen ziffermässig festzustellen und bezog die erlangten Resultate, um Vergleiche anstellen zu können, auf eine bestimmte, von den Grubenwettern zurückzulegende Weglänge. Die Vergleichzahl, welche die durchschnittliche Wetterverschlechterung auf 1000 laufende Meter des Wetterzugs ausdrückt und welche, obigen Einflüssen gemäss, eine veränderliche Grösse darstellen muss, nannte Schondorff das chemische Temperament der Grube.

[1]) Cl. Winkler, Jahrb. f. das Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen, 1878, 70.

[2]) Ernst von Meyer, Journ. f. pract. Chemie, N. F., 5, 144 u. 407.

[3]) A. Schondorff, Zeitschr. f. das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preuss. Staate, XXIV, 73.

Das durchaus wissenschaftliche Verfahren A. Schondorff's dürfte das einzig correcte sein, wenn es sich darum handelt, die Durchschnittsveränderung in der Zusammensetzung der Grubenluft festzustellen, und dies ist ja auch der eigentliche Zweck derselben.

Es scheint nun aber auch im Interesse des Bergmanns zu liegen, durch locale Untersuchungen der Entstehung, Vertheilung und Weiterverbreitung der Schlagwetter nachzuspüren, ihre Anhäufung beim plötzlichen Ausströmen aus Klüften, beim Entstehen eines Bruchs u. dergl. m. so gut als möglich ziffermässig festzustellen, an der Hand der Gasanalyse die Wirksamkeit der Ventilationseinrichtungen und der Verzehrungslampen zu erörtern, oder endlich die noch immer streitige Frage über die Einwirkung der barometrischen Druckschwankungen auf das Ausbrechen der in der Tiefe angesammelten Gase zur Entscheidung zu bringen. Es handelt sich hierbei weniger um die Ausfindigmachung einer neuen Schutzmaassregel gegen Explosionsgefahr, als um ein Studium, welches zu Aufschlüssen über die Beschaffenheit, Bildung, Aufhäufung und Beseitigung der schlagenden Wetter führen und dessen Ergebniss, neben demjenigen, welches die Beobachtung der Ventilations-, Temperatur-, Druck- und Abbau-Verhältnisse ergeben hat, regelmässig zur Eintragung in die Grubenjournale gelangen soll. Bei den Epinac-Kohlenbergwerken zu Montceau les Mines ist man solcher Art, und wie es scheint erfolgreich, bereits vorgegangen, indem man dort den Gehalt der Grubenluft an Grubengas regelmässig ermittelt. An verschiedenen Betriebspunkten der Grube sind Coquillion'sche Grisoumeter (S. 251) aufgestellt und ein Vorarbeiter ist besonders damit beauftragt, dem Grubendirector viermal während jeder Schicht Anzeige über den Gehalt der Luft an Grubengas zu erstatten. Hierbei ergab sich unter Anderem, dass man an einem Abbauorte, an welchem sich die Mannschaft völlig sicher glaubte, vier Fuss über der Sohle einen Gehalt von 4 Vol. Proc. Grubengas vorfand, nahe an der Förste aber die Luft im höchsten Grade explosiv war. Bei der Grube „Brückenberg" in Zwickau sind selbst in einem Steigort, in dessen höchstem Punkte eine Verzehrungslampe brannte, Schlagwetter-Explosionen vorgekommen, jedenfalls in Folge eigenthümlicher, unvorhergesehener Gascirculation, und es möge dieser Fall hier nur um deshalb angeführt werden, weil er in der That für den Nutzen localer Wetteruntersuchungen spricht.

Die Bestimmung des Grubengases durch das Coquillion'sche Grisoumeter nach B. 1. dürfte im vorliegenden Fall dem practischen Bedürfniss vollkommen genügen, obwohl das Grubengas nicht der einzige Kohlenwasserstoff ist, der in den Schlagwettern vorkommt. Vielmehr kann darin auch Aethylwasserstoff (C_2 H_6) auftreten, wenn auch in untergeordneter Menge. Dieses Gas verbrennt jedoch in Berührung mit der glühenden Palladiumspirale eben so leicht wie Grubengas; die abweichenden Contractionsverhältnisse, welche bei seiner Verbrennung obwalten, können bei der Geringfügigkeit seines Auftretens kaum zu einem merkbaren Fehler Anlass geben.

Das Grubengas ist ferner ein regelmässiger Bestandtheil der bei der trocknen Destillation organischer Stoffe entstehenden gasförmigen Zersetzungsproducte und seine Bestimmung macht sich deshalb bei der Untersuchung dieser nöthig. Das Leuchtgas enthält 30 bis 40 Vol. Proc. daran, es bildet also einen wesentlichen Theil jener Verbindungen, welche die Gruppe der sogenannten Lichtträger in sich schliesst. Auch die unter Anwendung verschiedener Materialien erzeugten Generatorgase sind verhältnissmässig reich an gedachter Verbindung und ihr Gehalt lässt sich zu 5 bis 10 Vol. Proc., wohl auch noch mehr Grubengas veranschlagen. Auffallenderweise finden sich hierüber nur sehr spärliche Angaben, weil die Gasanalyse bis jetzt überhaupt viel zu wenig Anwendung auf die Untersuchung der Heizgase gefunden hat. H. Seger[1]) äussert sich hierüber in sehr zutreffender Weise folgendermaassen:

„Das Streben der Pyrotechniker geht augenblicklich dahin, der Anwendung der Gasfeuerung eine grössere Ausdehnung zu geben, und es lässt sich derselben trotz vieler misslungener Versuche eine grosse Bedeutung für die Zukunft nicht absprechen. Bei der regen Thätigkeit auf diesem Gebiete in literarischer Beziehung erscheint es jedoch wunderbar, dass so ausserordentlich wenig Positives über die Zusammensetzung der Generatorgase veröffentlicht worden ist, und dass selbst in den neueren Werken bei den aufgestellten Berechnungen über die Leistungen der Gasfeuerung fast ausnahmslos die hypothetische Zusammensetzung der Generatorgase nach der Zusammensetzung der Kohle zu Grunde

[1]) H. Seger, Zusammensetzung und specifisches Gewicht des Generatorgases; Thonindustrie-Zeitg., 1878, Nr. 24.

gelegt wird und nicht die wirkliche in praxi resultirende, die je nach der mehr oder weniger vollkommenen Construction der Generatoren nicht unerheblich von einander abweichen müssen. Und doch erscheint es von grosser practischer Wichtigkeit, ebenso wie die Zusammensetzung der festen Brennmaterialien, so die der gasförmig aus diesen hervorgehenden kennen zu lernen, besonders wenn es sich darum handelt, den Werth verschiedener Gasgeneratorsysteme unter einander zu vergleichen und deren Leistung bei Anwendung verschieden gearteter Beschickungsmaterialien festzustellen."

H. Seger bestimmte bei seinen Generatorgas-Untersuchungen das Grubengas nach der unter B. 2. mitgetheilten Methode und ermöglichte es, wenn ein Assistent das Nehmen der Proben am Ofen besorgte, an einem Tage 18 bis 20 vollständige Generatorgas-Analysen auszuführen.

Auch in den Rauchgasen kann bei schlechter Verbrennung, also bei schlecht geleitetem Schürprocesse, Grubengas auftreten, wiewohl der procentale Gehalt daran meist ein geringer ist. Die Bestimmung desselben erlangt aber eben dadurch Wichtigkeit, dass bei normalem Verlauf der Verbrennung in einem Schürgase durchaus keine Kohlenwasserstoffe enthalten sein sollen.

d) Aethylen. (Schwere Kohlenwasserstoffe.)

Das Aethylen ist der Hauptrepräsentant der gasförmigen sogenannten schweren Kohlenwasserstoffe. Entgegengesetzt dem leichten Kohlenwasserstoffgas lässt es sich absorptiometrisch bestimmen, da es durch mehrere Körper in Verbindungen von anderem Aggregatzustand übergeführt wird, ein Verhalten, welches auch andere schwere Kohlenwasserstoffe mit ihm theilen. Zur Absorption des Aethylens dient entweder Brom, welches dasselbe in Aethylenbromid überführt, oder zweckmässiger rauchende Schwefelsäure, die es unter Bildung von Aethylschwefelsäure aufnimmt; andere Absorptionsmittel haben in der Gasanalyse bis jetzt keine Anwendung gefunden.

Durch Verbrennung lässt sich das Aethylen in Wasser und Kohlensäure überführen, welche letztere gewichtsanalytisch oder gasvolumetrisch bestimmt werden kann. Der Verbrennungsvorgang wird durch die Gleichung

$$C_2 H_4 + 6 O = 2 CO_2 + 2 H_2 O$$
$$2 \text{ Vol.} + 6 \text{ Vol.} = 4 \text{ Vol.} + 4 \text{ Vol.}$$

ausgedrückt, und da der entstehende Wasserdampf sich verdichtet, so findet hierbei eine Contraction auf die Hälfte des ursprünglichen Gasvolumens statt. Das Volumen der entstandenen Kohlensäure aber beträgt das Doppelte vom Volumen des angewendeten Aethylens.

Die Verbrennung des Aethylens erfolgt entweder mit Luft oder mit überschüssigem Sauerstoffgas. Da die Entzündungstemperatur des Gases niedrig liegt, so vermag schwach glühender Palladiumasbest die Verbrennung des Aethylens in Luft gefahrlos zu vermitteln, und gleiche Wirkung hat ein electrisch glühender Palladiumdraht, der jedoch unter Umständen ein stossweises Verbrennen, ja selbst Verpuffung herbeizuführen vermag. Mischungen von Aethylen mit Luft oder Sauerstoff, denen man, wenn nöthig, durch Zusatz von etwas Knallgas die erforderliche Brennbarkeit ertheilt hat, lassen sich im Eudiometer durch den electrischen Funken zur Verpuffung bringen; bei Anwendung reinen Sauerstoffgases kann, wenn dieses nicht in einigem Ueberschuss angewendet wird, die Verpuffung eine sehr heftige sein und die Zertrümmerung des Eudiometers herbeiführen. Bezüglich des zwischen brennbarem und nicht brennbarem Gas einzuhaltenden Verhältnisses sei auf das beim Wasserstoff Gesagte (S. 431) verwiesen.

Auch die Oxyde der Schwermetalle können bei der Verbrennung des Aethylens als Sauerstoffquelle dienen; gewöhnlich bedient man sich in solchem Falle des zum Glühen erhitzten Kupferoxyds. Die Bestimmung auf dem Wege der Verbrennung setzt unter allen Umständen die vorherige Entfernung der den Gruppen I bis V angehörenden Gase voraus.

1 Vol. Aethylen bedarf 3 Vol. Sauerstoff oder 15 Vol. Luft zur Verbrennung.

Bestimmungsmethoden.

A. Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

Bestimmung durch Verbrennung.

1) Nach R. Fresenius.

Man verfährt in der bei der Bestimmung des Grubengases nach A. 1. (S. 438) beschriebenen Weise.

$$1\,\text{g}\ H_2O = 0{,}7777\,\text{g} = 619{,}97\,\text{g}\ C_2H_4$$
$$1\,\text{g}\ CO_2 = 0{,}3181\,\text{g} = 253{,}58\,\text{g}\ C_2H_4$$

2) Nach C. Stöckmann.

Die Verbrennung erfolgt in der bei Kohlenoxyd (S. 413) beschriebenen Weise durch glühendes Kupferoxyd. Hinsichtlich der Einzelnheiten der Ausführung und der Berechnungsweise sei auf die Originalarbeit verwiesen.

B. Bestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

a) Bestimmung durch Absorption.

Man bringt das zu untersuchende Gasgemenge in einer Hempel'schen Bürette zur Abmessung und führt es sodann in eine mit rauchender Schwefelsäure gefüllte einfache Absorptionspipette über. Nach beendeter Absorption lässt man es in die Bürette zurücktreten, verbindet diese mit einer zweiten mit Kalilauge gefüllten Pipette, bewirkt die Umfüllung in diese und beseitigt durch Schütteln die dem Gase beigemengten Dämpfe von schwefliger Säure und wasserfreier Schwefelsäure. Nach abermaligem Rücktritt in die Bürette bestimmt man die erfolgte Volumenabnahme, welche dem vorhanden gewesenen Aethylen entspricht.

Bei Gegenwart anderer absorbirbarer Gase, wie sie hier etwa in Frage kommen können, entfernt man zunächst die der II. Gruppe angehörenden, wie schweflige Säure, Kohlensäure, durch Kalilauge, absorbirt sodann das Aethylen und eventuell auch andere sich diesem gleichverhaltende schwere Kohlenwasserstoffe durch rauchende Schwefelsäure und bestimmt in weiterer Aufeinanderfolge den Sauerstoff durch alkalische Pyrogallussäure, das Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung, wobei man sich nach dem Vorgange W. Hempel's allemal einer anderen mit dem betreffenden Absorptionsmittel gefüllten Pipette bedient. Der schliesslich verbleibende Gasrest wird auf dem Wege der Verbrennungsanalyse weiter untersucht.

$$1^{cbcm} = 0{,}0012544\,\text{g}\ C_2\ H_4.$$

b) Bestimmung durch Verbrennung.

1) Durch allmählige Verbrennung.

Man mischt das von allen absorbirbaren, den Gruppen I bis V angehörenden Gasen befreite Gasgemenge mit einer zur Verbrennung des vorhandenen Aethylens sicher ausreichenden Menge Luft, wobei man am einfachsten derart verfährt, dass

man in einer Bürette zuerst das Gas genau abmisst, sodann die Luft zutreten lässt und nun die Messung wiederholt. Man verbindet hierauf die Bürette mit einer mit Wasser gefüllten einfachen Absorptionspipette, indem man zwischen beide eine etwas Palladiumasbest enthaltende Verbrennungscapillare (S. 258) einschaltet, erhitzt letztere durch ein darunter entzündetes Flämmchen und lässt das Gas nach der Pipette und von dieser in die Bürette zurücktreten, worauf man die entstandene Volumenverminderung ermittelt. Dieselbe ergiebt bei der Division mit 2 das Volumen des vorhanden gewesenen Aethylens. Zur Controle ermittelt man hierauf die Menge der gebildeten Kohlensäure, indem man dieselbe in einer mit Kalilauge gefüllten einfachen Pipette zur Absorption bringt, dann das Gas zurückmisst und das gefundene Kohlensäurevolumen mit 2 dividirt.

Man kann auf solche Weise ebensowohl das Aethylen vom Grubengas trennen, als es neben Wasserstoff bestimmen. Im ersteren Falle ist die Verbrennung eine fractionirte und da dieselbe bei sehr niedriger Temperatur ausgeführt werden kann, so hat man ein Mitverbrennen von Grubengas nicht zu fürchten. Im zweiten Falle werden Wasserstoff und Aethylen gemeinsam verbrannt; aus der eintretenden Contraction und aus dem Volumen der entstandenen Kohlensäure lässt sich dann berechnen, in welcher Menge beide Gase vorhanden waren. Hat man es nur mit Aethylen zu thun, so muss die nach der Verbrennung eingetretene Contraction gleich dem durch Absorption gefundenen Kohlensäurevolumen sein und die Hälfte der einen wie der anderen Grösse entspricht dem vorhanden gewesenen Aethylen.

Bei Gegenwart von Wasserstoff dagegen ergiebt sich der Aethylengehalt durch Division des gefundenen Kohlensäurebetrags mit 2, während der Wasserstoff dadurch gefunden wird, dass man von der bei der Verbrennung eingetretenen Contraction das Volumen der gefundenen Kohlensäure subtrahirt und den Rest mit $^2/_3$ multiplicirt.

$$1\ ^{\text{obcm}} = 0{,}0012544\ \text{g.}\ C_2H_4.$$

2) Durch Verpuffung.

In Fällen, wo, wie z. B. bei der Untersuchung von Generatorgasen, die Bestimmung verhältnissmässig kleiner, untergeordneter Mengen schwerer Kohlenwasserstoffe in Frage kommt, schlägt man nicht selten ebenfalls den Weg der Verpuffung ein und verfährt dann ganz in der beim Grubengas, B. 2., angegebenen

Weise. Da jene schweren Kohlenwasserstoffe durchaus nicht allein aus Aethylen bestehen, so pflegt man sie auch nicht als solches aufzuführen, sondern die gesammte erhaltene Kohlensäure auf Grubengas zu berechnen, welches ja jederzeit den weitaus überwiegenden Bestandtheil ausmacht. Das Verhältniss zwischen diesem und dem vorhandenen freien Wasserstoff erleidet dadurch eine geringfügige, in diesem Falle als unwesentlich zu bezeichnende Veränderung.

Practische Anwendung der Aethylen-Bestimmung.

Wie bereits erwähnt, betrachtet man das Aethylen als den Hauptvertreter derjenigen Gruppe von Verbindungen, welche die sogenannten schweren Kohlenwasserstoffe umschliesst und welche gemeinsam bei der trockenen Destillation organischer Körper zu entstehen pflegen. Wir sehen sie demgemäss neben anderen gasförmigen Verbindungen namentlich auftreten im Leuchtgas und in den Generatorgasen, soweit letztere aus wasserstoffhaltigem Brennmaterial erzeugt werden, und sie sind es, deren Vorhandensein die Flamme ihre Leuchtkraft verdankt, sie bilden die sogenannten Lichtgeber. Mit dem Studium dieser Verbindungen, die in naher chemischer Beziehung zu einander stehen, hat sich namentlich Berthelot [1]) beschäftigt, doch scheinen dessen Erörterungen, die unter Anwendung von Pariser Leuchtgas erfolgten, nicht für alle Verhältnisse Gültigkeit zu haben, wie dies z. B. W. Dittmar [2]) zu zeigen suchte. Man kann im Allgemeinen annehmen, dass das Steinkohlenleuchtgas 10 Vol. Proc. der sogenannten Lichtgeber enthält, von denen etwa 4 Vol. Proc. durch Aethylen, 3 Vol. Proc. durch Butylen, Propylen, Acetylen, der Rest durch Benzoldampf und sehr geringe Mengen Crotonylen, Allylen, Teren u. a. m. gebildet wird. Ungleich grösser, bis zu etwa 30 Vol. Proc. ansteigend, ist der Gehalt des Fettgases, Schieferölgases und des Petroleumgases an schweren Kohlenwasserstoffen, wie deren bedeutende Leuchtkraft dies ja erwarten lässt.

Bei technischen Untersuchungen, wie bei der Analyse des

---

[1]) Berthelot, Compt. rendus, 1876, t. 82, 871 u. 927; Dingl. pol. J., 224, 109.

[2]) W. Dittmar, Journ. f. Gasbeleucht., 1876, 758; Dingl. pol. J., 224, 226.

Leuchtgases, hat man sich darauf beschränkt, den Gesammtgehalt an schweren Kohlenwasserstoffen zu bestimmen, und es genügt dies insofern, als derselbe den Maassstab für die Leuchtkraft abgiebt. Das Verfahren dabei ist ganz allgemein das unter B. a. beschriebene, denn ebenso wie das Aethylen, werden auch die meisten der übrigen in Betracht kommenden schweren Kohlenwasserstoffe von rauchender Schwefelsäure absorbirt. Inwieweit sich die unter B. b. 1 mitgetheilte Methode der fractionirten Verbrennung zur gleichzeitigen Bestimmuug des im Leuchtgase enthaltenen Wasserstoffs und der schweren Kohlenwasserstoffe eignen würde, muss noch genauer geprüft werden.

e) Kohlenoxysulfid.

Das Vorkommen von Kohlenoxysulfid in Gasgemischen, wie technische Processe sie liefern, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden, doch lässt sich mit vieler Wahrscheinlichkeit annehmen, dass diese Verbindung im rohen Leuchtgase enthalten ist. Sie würde somit, neben Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, bei der Ermittelung des Gesammtschwefelgehaltes des Leuchtgases mit zur Bestimmung gelangen. Besondere Methoden zur Abscheidung und Bestimmung des Kohlenoxysulfids existiren zur Zeit nicht.

f) Stickstoff.

In Folge der chemischen Indifferenz des freien Stickstoffs vermögen wir dieses Gas weder direct an Absorptionsmittel zu binden, noch es in absorbirbare oder verdichtbare Verbindungen überzuführen. Seine Bestimmung ist deshalb jederzeit eine gasvolumetrische und zwar erfolgt sie ganz von selbst aus der Differenz, nachdem man alle anderen in einem Gasgemenge auftretenden Bestandtheile der durch die Gruppeneintheilung dictirten Reihenfolge nach auf dem Wege der Absorption und Verbrennung beseitigt hat. Der zuletzt verbleibende Gasrest besteht dann immer aus Stickstoff und kann in einer Gasbürette direct gemessen werden.

In sehr vielen, ja in weitaus den meisten Fällen erweisen sich die Industriegase stickstoffhaltig und aus diesem Grunde kann auf eine nähere Darlegung der practischen Anwendbarkeit der Stickstoffbestimmung verzichtet werden.

Anhang.

Tabellen zur Reduction eines Gasvolumens auf Normaltemperatur und Normaldruck.

Von

G. Lunge. [1])

[1]) G. Lunge, Dingl. pol. J., 231, 522.

Anleitung zum Gebrauch der Tabellen.

I. Tabelle zur Reduction des gefundenen Gasvolumens auf die Temperatur von 0° C.

Das abgelesene Gasvolumen wird in der ersten Verticalspalte, die bei der Ablesung beobachtete Temperatur in der ersten Horizontalspalte aufgesucht, worauf man, von ersterer Zahl aus horizontal nach rechts, von letzterer Zahl aus vertical nach unten gehend, die corrigirte Zahl findet. Da die Tabelle nur auf ganze Cubikcentimeter lautet, die Ablesungen aber meist bis auf 0,1 ^{cbcm} erfolgen, so muss man die Bruchtheile durch eine zweite Aufsuchung corrigiren, bei welcher, bei übrigens gleichem Verfahren, nur eine Verrückung des Decimalzeichens nothwendig wird. Hierbei kann man sich eine Abrundung erlauben und die Addition sodann im Kopfe ausführen.

Angenommen, das gefundene Gasvolumen hätte bei 19° Temperatur 11,8 ^{cbcm} betragen. Dann ergiebt die Tabelle die Correctur:

$$10{,}28 + 0{,}7479 = 11{,}0279\ ^{cbcm},$$

oder abgerundet:

$$10{,}3 + 0{,}7 = 11{,}0\ ^{cbcm}.$$

II. Tabelle zur Reduction des gefundenen Gasvolumens auf 760 ^{mm} Barometerstand.

Das abgelesene Gasvolumen wird in der ersten Verticalspalte, der bei der Ablesung beobachtete Barometerstand in der ersten Horizontalspalte aufgesucht, worauf man, von ersterer Zahl aus horizontal nach rechts, von letzterer Zahl aus vertical nach unten gehend, die corrigirte Zahl findet. Vorher muss

man, um die Ausdehnung des Quecksilbers im Barometer zu corrigiren und den Stand desselben auf 0° zu reduciren, für die Beobachtungstemperaturen von 0° bis 12° 1 mm, für 13° bis 19° 2 mm, für 20° bis 25° 3 mm von dem am Barometer abgelesenen Druck abziehen. Um die Tabelle nicht zu umfangreich zu machen, sind nur die Intervalle von je 2 mm angegeben, zwischen denen man, wenn es darauf ankommt, leicht im Kopfe interpoliren kann.

Angenommen, das gefundene Gasvolumen hätte bei 736 mm Druck und 17° Temperatur 9,4 cbcm betragen. Dann hat man zunächst den Barometerstand um 2 mm, also auf 734 mm zu vermindern und erhält dann für den Druck die Correction:

$$8{,}693 + 0{,}3864 = 9{,}0794 \text{ cbcm},$$

oder abgerundet:

$$8{,}7 + 0{,}4 = 9{,}1 \text{ cbcm}.$$

Will man nun gleichzeitig die auf die Temperatur bezügliche Correction vornehmen, so sucht man die eben gefundene Zahl, also 9,1, in Tabelle I auf und findet dann für 17° t:

$$8{,}472 + 0{,}0941 = 8{,}5661 \text{ cbcm},$$

oder abgerundet:

$$8{,}5 + 0{,}1 = 8{,}6 \text{ cbcm}.$$

Da die Tabelle bis 100 cbcm reicht, so kann man in diesem Falle die Aufsuchung der Decimale ersparen, indem man unter Berücksichtigung des Komma's gleich von 91 ausgeht und dann in gleicher Weise

$$8{,}566 \text{ cbcm}$$

findet.

Da die Genauigkeit der Ablesung an Gasbüretten und ähnlichen Messapparaten selten weiter als bis zu 0,1 cbcm geht, so ist es unnöthig, die Thermometer- und Barometer-Ablesungen auf mehr als ganze Grade und Millimeter auszudehnen.

I. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf die Temperatur von 0° C.

cbcm.	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°
1	1,000	0,996	0,993	0,989	0,986	0,982	0,978	0,975	0,972	0,968
2		1,993	1,985	1,978	1,971	1,964	1,957	1,950	1,943	1,936
3		2,989	2,978	2,967	2,957	2,946	2,936	2,925	2,915	2,904
4		3,985	3,971	3,956	3,942	3,928	3,914	3,900	3,886	3,872
5		4,982	4,964	4,946	4.928	4,910	4,893	4,875	4,858	4,841
6		5,978	5,956	5,935	5,913	5,892	5,871	5,850	5,830	5,809
7		6,974	6,949	6,924	6,899	6,874	6,850	6,825	6,801	6,777
8		7,970	7,942	7,913	7,885	7,856	7,828	7,800	7,773	7,745
9		8,967	8,934	8,902	8,870	8,838	8,807	8,775	8,744	8,713
10		9,963	9,927	9,891	9,856	9,820	9,785	9,750	9,716	9,681
11		10,96	10,92	10,88	10,84	10,80	10,76	10,73	10,69	10,65
12		11,96	11,91	11,87	11,83	11,78	11,74	11,70	11,66	11,62
13		12,95	12,91	12,86	12,81	12,76	12,72	12,68	12,63	12,59
14		13,95	13,90	13,85	13,80	13,75	13,70	13,65	13,60	13,55
15		14,95	14,89	14,84	14,78	14,73	14,68	14,63	14,57	14,52
16		15,94	15,88	15,83	15,77	15,71	15,66	15,60	15,55	15,49
17		16,94	16,87	16,82	16,75	16,69	16,64	16,58	16,52	16,46
18		17,93	17,87	17,81	17,74	17,67	17,61	17,55	17,49	17,43
19		18,93	18,86	18,79	18,72	18,65	18,59	18,53	18,46	18,39
20		19,93	19,85	19,78	19,71	19,64	19,57	19,50	19,43	19,36
21		20,93	20.84	20,77	20,69	20,62	20,55	20,48	20,40	20,33
22		21,92	21,84	21,76	21,68	21,60	21,53	21,45	21,37	21,30
23		22,92	22,83	22,75	22,66	22,58	22,51	22,43	22,35	22,26
24		23,92	23,82	23,74	23,65	23,56	23,48	23,40	23,32	23,23
25		24,91	24,81	24,73	24,64	24,55	24,46	24,38	24,29	24,20
26		25,91	25,81	25,72	25,62	25,53	25,44	25,35	25,26	25,17
27		26,90	26,80	26,71	26,61	26,52	26,42	26,33	26,23	26,13
28		27,90	27,79	27,69	27,59	27,50	27,40	27,30	27,20	27,10
29		28,90	28,78	28,68	28,58	28,48	28,38	28,28	28,17	28,07
30		29,89	29,78	29,67	29,57	29,46	29,36	29,25	29,15	29,04
31		30,89	30,77	30,66	30,55	30,44	30,34	30,23	30,12	30,01
32		31,88	31,76	31,65	31,54	31,42	31,32	31,20	31,09	30,98
33		32,88	32,76	32,64	32,52	32,40	32,30	32,18	32,06	31,94
34		33,88	33,75	33,63	33,51	33,38	33,27	33,15	33,03	32,91
35		34,87	34,74	34,62	34,50	34,37	34,25	34,13	34,01	33,88
36		35,87	35,74	35,61	35,48	35,35	35,23	35,10	34,98	34,85
37		36,87	36,73	36,60	36,47	36,33	36,21	36,08	35,95	35,82
38		37,86	37,72	37,59	37,45	37,32	37,19	37,05	36,92	36,79
39		38,86	38,71	38,58	38,44	38,30	38,16	38,03	37,89	37,75
40		39,85	39,71	39,56	39,42	39,28	39,14	39,00	38,86	38,72
41		40,85	40,70	40,55	40,41	40,26	40,12	39,98	39,83	39,69
42		41,85	41,69	41,54	41,39	41,24	41,10	40,95	40,80	40,66
43		42,84	42,68	42,53	42,38	42,22	42,08	41,93	41,78	41,62
44		43,84	43,68	43,52	43,37	43,20	43,05	42,90	42,75	42,59
45		44,84	44,67	44,51	44,35	44,19	44,03	43,88	43,72	43,56
46		45,83	45,66	45,50	45,34	45,17	45,01	44,85	44,69	44,53
47		46,83	46,65	46,48	46,32	46,15	45,99	45,83	45,66	45,50
48		47,83	47,65	47,48	47,31	47,13	46,97	46,80	46,63	46,47
49		48,82	48,64	48,47	48,29	48,12	47,95	47,78	47,60	47,44
50		49,82	49,64	49,46	49,28	49,10	48,93	48,75	48,58	48,41

I. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf die Temperatur von 0° C.

obcm.	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°
51	50,82	50,63	50,45	50,26	50,08	49,91	49,73	49,55	49,38
52	51,81	51,62	51,44	51,25	51,06	50,89	50,70	50,52	50,35
53	52,81	52,62	52,43	52,24	52,05	51,87	51,68	81,49	51,31
54	53,81	53,61	53,42	53,22	53,03	52,84	52,65	52,46	52,28
55	54,80	54,60	54,41	54,21	54,01	53,82	53,63	53,44	53,25
56	55,80	55,60	55,40	55,19	54,99	54,80	54,60	54,41	54,22
57	56,80	56,59	56,39	56,18	55,97	55,78	55,58	55,38	55,19
58	57,79	57,58	57,37	57,16	56,95	56,76	56,55	56,35	56,15
59	58,79	58,57	58,37	58,15	57,93	57,74	57,53	57,32	57,12
60	59,78	59,56	59,35	59,13	58,92	58,71	58,50	58,30	58,09
61	60,78	60,56	60,34	60,12	59,90	59,69	59,48	59,27	59,06
62	61,78	61,55	61,33	61,10	60,88	60,67	60,45	60,24	60,03
63	62,77	62,54	62,32	62,09	61,86	61,65	61,43	61,21	60,99
64	63,77	63,53	63,31	63,07	62,84	62,63	62,40	62,18	61,96
65	64,76	64,53	64,30	64,06	63,83	63,61	63,38	63,15	62,93
66	65,76	65,52	65,29	65,04	64,81	64,58	64,35	64,13	63,89
67	66,75	66,51	66,27	66,03	65,79	65,56	65,33	65,10	64,86
68	67,75	67,50	67,26	67,02	66,77	66,54	66,30	66,07	65,83
69	68,75	68,50	68,25	68,01	67,75	67,52	67,28	67,04	66,80
70	69,74	69,49	69,24	68,99	68,74	68,50	68,25	68,01	67,77
71	70,74	70,48	70,23	69,98	69,72	69,48	69,23	68,98	68,74
72	71,74	71,48	71,22	70,96	70,70	70,46	70,20	69,95	69,71
73	72,73	72,47	72,21	71,95	71,69	71,44	71,18	70,93	70,67
74	73,73	73,46	73,20	72,93	72,66	72,41	72,15	71,90	71,64
75	74,72	74,45	74,19	73,92	73,65	73,39	73,13	72,87	72,61
76	75,72	75,45	75,18	74,90	74,63	74,37	74,10	73,84	73,58
77	76,72	76,44	76,17	75,89	75,61	75,35	75,08	74,81	74,55
78	77,71	77,43	77,15	76,87	76,59	76,33	76,05	75,78	75,51
79	78,71	78,42	78,14	77,86	77,58	77,31	77,03	76,75	76,48
80	79,70	79,42	79,13	78,85	78,56	78,28	78,00	77,73	77,45
81	80,70	80,41	80,12	79,83	79,54	79,26	78,98	78,70	78,42
82	81,69	81,40	81,11	80,82	80,52	80,24	79,95	79,67	79,39
83	82,69	82,39	82,10	81,81	81,51	81,22	80,93	80,64	80,36
84	83,69	83,39	83,09	82,79	82,49	82,20	81,90	81,61	81,32
85	84,68	84,38	84,08	83,78	83,47	83,17	82,88	82,58	82,29
86	85,68	85,37	85,07	84,76	84,45	84,15	83,85	83,55	83,26
87	86,68	86,37	86,06	85,75	85,43	85,13	84,83	84,53	84,23
88	87,67	87,36	87,05	86,73	86,42	86,11	85,80	85,50	85,20
89	88,67	88,35	88,04	87,72	87,40	87,09	86,78	86,47	86,16
90	89,67	89,34	89,02	88,70	88,38	88,07	87,75	87,44	87,13
91	90,66	90,34	90,01	89,69	89,36	89,05	88,73	88,41	88,10
92	91,66	91,33	91,00	90,67	90,34	90,03	89,70	89,38	89,07
93	92,66	92,32	91,99	91,66	91,33	91,01	90,68	90,36	90,03
94	93,65	93,31	92,98	92,64	92,31	91,98	91,65	91,33	91,00
95	94,65	94,31	93,97	93,63	93,29	92,96	92,63	92,30	91,97
96	95,65	95,30	94,96	94,61	94,27	93,94	93,60	93,27	92,94
97	96,64	96,29	95,95	95,60	95,25	94,92	94,58	94,24	93,91
98	97,64	97,28	96,93	96,58	96,24	95,90	95,55	95,21	94,87
99	98,64	98,27	97,92	97,57	97,22	96,87	96,53	96,18	95,84
100	99,63	99,27	98,91	98,56	98,20	97,85	97,50	97,16	96,81

I. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf die Temperatur von 0° C.

ccm.	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°
1	0,965	0,961	0,958	0,955	0,951	0,948	0,945	0,941	0,938	0,935
2	1,929	1,923	1,916	1,909	1,903	1,896	1,889	1,883	1,876	1,869
3	2,894	2,884	2,874	2,864	2,854	2,844	2,834	2,824	2,815	2,805
4	3,859	3,845	3,832	3,818	3,805	3,792	3,779	3,766	3,753	3,740
5	4,824	4,807	4,790	4,773	4,757	4,740	4,724	4,707	4,691	4,675
6	5,788	5,768	5,747	5,728	5,708	5,688	5,668	5,648	5,629	5,609
7	6,753	6,729	6,705	6,682	6,659	6,636	6,613	6,590	6,567	6,544
8	7,718	7,690	7,663	7,637	7,610	7,584	7,558	7,531	7,506	7,479
9	8,682	8,652	8,621	8,591	8,562	8,532	8,502	8,472	8,444	8,414
10	9,647	9,613	9,579	9,546	9,513	9,480	9,447	9,414	9,382	9,349
11	10,61	10,57	10,53	10,50	10,46	10,43	10,39	10,35	10,32	10,28
12	11,57	11,53	11,49	11,45	11,42	11,38	11,33	11,30	11,26	11,21
13	12,54	12,49	12,45	12,41	12,36	12,32	12,28	12,24	12,20	12,15
14	13,50	13,45	13,41	13,36	13,31	13,27	13,22	13,17	13,13	13,08
15	14,47	14,42	14,37	14,32	14,27	14,22	14,17	14,12	14,07	14,02
16	15,43	15,38	15,32	15,27	15,22	15,17	15,11	15,06	15,01	14,96
17	16,40	16,34	16,28	16,23	16,17	16,12	16,06	16,00	15,95	15,89
18	17,36	17,30	17,24	17,18	17,12	17,06	17,00	16,94	16,89	16,82
19	18,33	18,26	18,20	18,14	18,07	18,01	17,95	17,89	17,83	17,76
20	19,29	19,23	19,16	19,09	19,03	18,96	18,89	18,83	18,76	18,69
21	20,26	20,19	20,12	20,04	19,98	19,91	19,84	19,77	19,70	19,62
22	21,22	21,15	21,08	21,00	20,93	20,86	20,78	20,71	20,64	20,56
23	22,18	22,11	22,03	21,95	21,88	21,80	21,73	21,65	21,58	21,50
24	23,15	23,07	22,99	22,91	22,83	22,75	22,67	22,59	22,51	22,43
25	24,11	24,03	23,95	23,86	23,78	23,70	23,61	23,54	23,45	23,37
26	25,08	25,00	24,91	24,81	24,73	24,65	24,56	24,48	24,39	24,30
27	26,04	25,96	25,87	25,77	25,69	25,60	25,50	25,42	25,33	25,23
28	27,01	26,92	26,82	26,72	26,64	26,54	26,45	26,36	26,27	26,17
29	27,97	27,88	27,78	27,68	27,59	27,49	27,39	27,30	27,20	27,10
30	28,94	28,84	28,74	28,64	28,54	28,44	28,34	28,24	28,15	28,05
31	29,91	29,80	29,70	29,59	29,49	29,39	29,28	29,18	29,09	28,99
32	30,87	30,76	30,66	30,55	30,44	30,34	30,23	30,12	30,03	29,92
33	31,84	31,72	31,61	31,50	31,39	31,28	31,17	31,06	30,97	30,86
34	32,80	32,68	32,57	32,46	32,34	32,23	32,12	32,01	31,90	31,79
35	33,77	33,65	33,53	33,41	33,30	33,18	33,06	32,95	32,84	32,73
36	34,73	34,61	34,49	34,37	34,25	34,13	34,01	33,89	33,78	33,66
37	35,70	35,57	35,45	35,32	35,20	35,08	34,95	34,83	34,72	34,59
38	36,66	36,53	36,40	36,28	36,15	36,02	35,90	35,77	35,66	35,53
39	37,62	37,49	37,36	37,23	37,10	36,97	36,84	36,71	36,59	36,46
40	38,59	38,45	38,32	38,18	38,05	37,92	37,79	37,66	37,53	37,40
41	39,55	39,41	39,28	39,14	39,00	38,87	38,73	38,60	38,47	38,34
42	40,52	40,37	40,24	40,09	39,95	39,82	39,68	39,54	39,41	39,27
43	41,48	41,33	41,19	41,05	40,90	40,76	40,62	40,48	40,35	40,21
44	42,45	42,30	42,15	42,00	41,86	41,71	41,57	41,43	41,28	41,14
45	43,41	43,26	43,11	42,95	42,81	42,66	42,51	42,37	42,22	42,08
46	44,38	44,22	44,07	43,91	43,76	43,61	43,46	43,31	43,16	43,01
47	45,34	45,18	45,03	44,86	44,71	44,56	44,40	44,25	44,10	43,94
48	46,31	46,14	45,98	45,82	45,66	45,50	45,35	45,19	45,04	44,88
49	47,27	47,10	46,94	46,77	46,61	46,45	46,29	46,13	45,97	45,81
50	48,24	48,07	47,90	47,73	47,57	47,40	47,24	47,07	46,91	46,75

I. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf die Temperatur von 0° C.

Barom.	10°									
51	49,21	49,08	48,86	48,69	48,52	48,35	48,18	48,01	47,85	47,68
52	50,17	49,99	49,82	49,64	49,47	49,30	49,13	48,95	48,79	48,62
53	51,13	50,95	50,77	50,59	50,24	50,24	50,07	49,89	49,72	49,55
54	52,10	51,91	51,73	51,55	51,37	51,19	51,02	50,84	50,66	50,49
55	53,06	52,87	52,69	52,50	52,33	52,14	51,96	51,78	51,60	51,43
56	54,03	53,84	53,65	53,46	53,28	53,09	52,91	52,72	52,54	52,36
57	54,99	54,80	54,61	54,41	54,23	54,04	53,86	53,66	53,48	53,29
58	55,96	55,76	55,56	55,37	55,18	54,98	54,80	54,60	54,42	54,23
59	56,92	56,72	56,52	56,32	56,13	55,93	55,74	55,54	55,35	55,16
60	57,88	57,68	57,47	57,28	57,08	56,88	56,68	56,48	56,29	56,09
61	58,85	58,64	58,43	58,23	58,03	57,83	57,63	57,42	57,23	57,02
62	59,81	59,60	59,39	59,19	58,98	58,78	58,57	58,36	58,17	57,96
63	60,77	60,56	60,35	60,14	59,93	59,72	59,52	59,30	59,11	58,90
64	61,74	61,53	61,31	61,10	60,88	60,67	60,46	60,25	60,04	59,83
65	62,70	62,49	62,26	62,05	61,84	61,62	61,40	61,19	60,98	60,77
66	63,67	63,45	63,22	63,01	62,79	62,57	62,35	62,13	61,92	61,70
67	64,63	64,41	64,18	63,96	63,74	63,52	63,29	63,07	62,86	62,63
68	65,60	65,37	65,13	64,92	64,69	64,46	64,23	64,01	63,80	63,57
69	66,56	66,33	66,09	65,87	65,64	65,41	65,18	64,95	64,73	64,50
70	67,53	67,29	67,05	66,82	66,59	66,36	66,13	65,90	65,67	65,44
71	68,49	68,25	68,01	67,77	67,54	67,31	67,07	66,84	66,61	66,38
72	69,46	69,21	68,97	68,73	68,49	68,26	68,02	67,78	67,55	67,31
73	70,42	70,17	69,92	69,68	69,44	69,20	68,96	68,72	68,49	68,26
74	71,39	71,14	70,88	70,64	70,40	70,15	69,91	69,66	69,42	69,18
75	72,35	72,10	71,84	71,59	71,35	71,10	70,85	70,61	70,37	70,12
76	73,32	73,06	72,80	72,55	72,30	72,05	71,80	71,55	71,30	71,05
77	74,28	74,02	73,76	73,51	73,25	73,00	72,74	72,49	72,24	71,98
78	75,25	74,98	74,71	74,46	74,20	73,94	73,69	73,43	73,18	72,92
79	76,21	75,94	75,67	75,41	75,15	74,89	74,63	74,37	74,11	73,85
80	77,18	76,90	76,63	76,37	76,10	75,84	75,58	75,31	75,06	74,79
81	78,14	77,86	77,59	77,32	77,05	76,79	76,52	76,25	76,00	75,73
82	79,11	78,82	78,55	78,28	78,00	77,74	77,47	77,19	76,94	76,66
83	80,07	79,78	79,50	79,23	78,95	78,68	78,41	78,13	77,87	77,60
84	81,04	80,75	80,46	80,19	79,91	79,63	79,35	79,08	78,81	78,53
85	82,00	81,71	81,42	81,14	80,86	80,58	80,30	80,02	79,75	79,47
86	82,97	82,67	82,38	82,10	81,81	81,53	81,24	80,96	80,69	80,40
87	83,93	83,63	83,33	83,05	82,76	82,48	82,19	81,90	81,63	81,33
88	84,90	84,59	84,29	84,01	83,71	83,42	83,13	82,84	82,57	82,27
89	85,86	85,56	85,25	84,96	84,66	84,37	84,08	83,78	83,50	83,22
90	86,82	86,52	86,21	85,92	85,62	85,32	85,02	84,72	84,44	84,14
91	87,79	87,48	87,17	86,87	86,57	86,27	85,96	85,66	85,38	85,07
92	88,75	88,44	88,13	87,83	87,52	87,22	86,91	86,60	86,32	86,01
93	89,72	89,40	89,08	88,78	88,47	88,16	87,85	87,54	87,25	86,95
94	90,68	90,36	90,04	89,73	89,42	89,11	88,80	88,49	88,19	87,88
95	91,65	91,33	91,00	90,68	90,38	90,06	89,74	89,43	89,13	88,82
96	92,61	92,29	91,96	91,64	91,33	91,01	90,69	90,37	90,07	89,75
97	93,57	93,25	92,92	92,59	92,28	91,96	91,63	91,31	91,00	90,68
98	94,54	94,21	93,87	93,55	93,23	92,90	92,58	92,25	91,94	91,62
99	95,50	95,17	94,83	94,50	94,18	93,85	93,52	93,19	92,88	92,55
100	96,47	96,13	95,79	95,46	95,13	94,80	94,47	94,14	93,82	93,49

I. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf die Temperatur von 0° C.

cbcm.	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°
1	0,932	0,929	0,926	0,922	0,919	0,916	0,913	0,910	0,907	0,904
2	1,864	1,857	1,851	1,845	1,839	1,832	1,826	1,820	1,814	1,808
3	2,795	2,786	2,777	2,767	2,758	2,749	2,739	2,730	2,721	2,712
4	3,727	3,714	3,702	3,690	3,677	3,665	3,652	3,640	3,628	3,616
5	4,659	4,643	4,628	4,612	4,597	4,581	4,566	4,551	4,535	4,520
6	5,591	5,572	5,553	5,534	5,516	5,497	5,479	5,461	5,442	5,424
7	6,523	6,500	6,479	6,457	6,435	6,413	6,392	6,371	6,349	6,328
8	7,454	7,429	7,404	7,379	7,354	7,330	7,305	7,281	7,256	7,232
9	8,386	8,357	8,330	8,302	8,274	8,246	8,218	8,191	8,163	8,136
10	9,318	9,286	9,255	9,224	9,193	9,162	9,131	9,101	9,070	9,040
11	10,25	10,21	10,18	10,15	10,11	10,07	10,04	10,01	9,98	9,94
12	11,18	11,14	11,11	11,07	11,03	10,99	10,96	10,92	10,88	10,85
13	12,11	12,07	12,03	11,99	11,95	11,91	11,87	11,83	11,79	11,75
14	13,04	13,00	12,96	12,91	12,87	12,83	12,78	12,74	12,70	12,66
15	13,97	13,93	13,88	13,84	13,79	13,74	13,70	13,65	13,61	13,56
16	14,91	14,86	14,81	14,76	14,71	14,66	14,61	14,56	14,51	14,46
17	15,84	15,79	15,73	15,68	15,63	15,58	15,52	15,47	15,42	15,37
18	16,76	16,71	16,66	16,60	16,55	16,49	16,44	16,38	16,33	16,27
19	17,70	17,64	17,58	17,53	17,47	17,41	17,35	17,29	17,23	17,18
20	18,64	18,57	18,51	18,45	18,39	18,32	18,26	18,20	18,14	18,08
21	19,57	19,50	19,43	19,37	19,31	19,24	19,17	19,11	19,05	18,98
22	20,50	20,43	20,36	20,29	20,23	20,15	20,09	20,02	19,95	19,89
23	21,43	21,36	21,29	21,21	21,15	21,07	21,00	20,93	20,86	20,79
24	22,37	22,28	22,21	22,14	22,07	21,99	21,91	21,84	21,77	21,70
25	23,30	23,21	23,14	23,06	22,99	22,90	22,83	22,75	22,68	22,60
26	24,23	24,14	24,06	23,98	23,91	23,82	23,74	23,66	23,58	23,50
27	25,16	25,07	24,99	24,90	24,83	24,73	24,65	24,57	24,49	24,41
28	26,09	26,00	25,91	25,82	25,74	25,65	25,57	25,48	25,40	25,31
29	27,02	26,93	26,84	26,75	26,67	26,57	26,48	26,39	26,30	26,22
30	27,95	27,86	27,77	27,67	27,58	27,49	27,39	27,30	27,21	27,12
31	28,87	28,79	28,70	28,59	28,50	28,41	28,30	28,21	28,12	28,02
32	29,81	29,72	29,62	29,51	29,42	29,32	29,22	29,12	29,02	28,93
33	30,74	30,65	30,55	30,44	30,34	30,24	30,13	30,03	29,93	29,83
34	31,68	31,57	31,47	31,36	31,26	31,16	31,04	30,94	30,84	30,74
35	32,61	32,50	32,40	32,28	32,18	32,07	31,96	31,85	31,75	31,64
36	33,54	33,43	33,32	33,20	33,10	32,99	32,87	32,76	32,65	32,54
37	34,47	34,36	34,25	34,12	34,02	33,90	33,78	33,67	33,56	33,45
38	35,40	35,29	35,17	35,05	34,93	34,82	34,70	34,58	34,47	34,35
39	36,34	36,22	36,10	35,97	35,85	35,74	35,61	35,49	35,37	35,26
40	37,27	37,14	37,02	36,90	36,77	36,65	36,52	36,40	36,28	36,16
41	38,20	38,07	37,95	37,82	37,69	37,57	37,43	37,31	37,19	37,06
42	39,13	39,00	38,87	38,74	38,61	38,48	38,35	38,22	38,09	37,97
43	40,07	39,93	39,80	39,66	39,53	39,40	39,26	39,13	39,00	38,87
44	41,00	40,85	40,72	40,59	40,45	40,32	40,17	40,04	39,91	39,78
45	41,93	41,78	41,65	41,51	41,37	41,23	41,09	40,95	40,82	40,68
46	42,86	42,71	42,57	42,43	42,29	42,15	42,00	41,86	41,72	41,58
47	43,79	43,64	43,50	43,35	43,21	43,06	42,91	42,77	42,63	42,49
48	44,72	44,57	44,42	44,27	44,12	43,98	43,83	43,68	43,54	43,39
49	45,65	45,50	45,35	45,19	45,04	44)89	44,74	44,59	44,44	44,30
50	46,59	46,43	46,28	46,12	45,97	45,81	45,66	45,51	45,35	45,20

I. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf die Temperatur von 0° C.

cbcm.	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°
51	47,52	47,36	47,20	47,04	46,8[9]	46,73	46,57	46,42	46,26	46,10
52	48,45	48,29	48,13	47,96	47,81	47,64	47,49	47,33	47,16	47,01
53	49,38	49,22	49,06	48,89	48,73	48,56	48,40	48,24	48,07	47,91
54	50,32	50,14	49,98	49,81	49,65	49,48	49,31	49,15	48,98	48,82
55	51,25	51,07	50,91	50,73	50,57	50,39	50,23	50,06	49,89	49,72
56	52,18	52,00	51,83	51,65	51,49	51,31	51,14	50,97	50,79	50,62
57	53,11	52,93	52,76	52,58	52,41	52,22	52,05	51,88	51,70	51,53
58	54,04	53,86	53,68	53,50	53,32	53,14	52,97	52,79	52,61	52,43
59	54,97	54,79	54,61	54,42	54,24	54,06	53,88	53,70	53,51	53,34
60	55,91	55,72	55,53	55,34	55,16	54,97	54,79	54,61	54,42	54,24
61	56,84	56,65	56,46	56,26	56,08	55,89	55,70	55,52	55,33	55,14
62	57,77	57,58	57,38	57,19	57,00	56,80	56,62	56,43	56,23	56,05
63	58,71	58,51	58,31	58,11	57,92	57,72	57,53	57,34	57,14	56,95
64	59,64	59,42	59,23	59,03	58,84	58‘64	58,44	58,25	58,05	57,86
65	60,57	60,36	60,16	59,95	59,76	59,55	59,36	59,16	58,96	58,76
66	61,50	61,29	61,08	60,87	60,68	60,47	60,27	60,07	59,86	59,66
67	62,43	62,22	62,01	61,79	61,60	61,38	61,18	60,98	60,77	60,57
68	63,36	63,15	62,93	62,72	62,51	62,30	62,10	61,89	61,68	61,47
69	64,30	64,08	63,86	63,64	63,43	63,22	63,01	62,80	62,58	62,38
70	65,23	65,00	64,79	64,57	64,35	64,13	63,92	63,71	63,49	63,28
71	66,16	65,93	65,71	65,49	65,27	65,05	64,83	64,62	64,40	64,18
72	67,09	66,86	66,64	66,42	66,19	65,96	65,75	65,53	65,30	65,09
73	68,03	67,79	67,57	67,34	67,11	66,88	66,66	66,44	66,21	65,99
74	68,96	68,71	68,49	68,26	68,03	67,80	67,57	67,35	67,12	66,90
75	69,89	69,64	69,42	69,18	68,95	68,71	68,49	68,26	68,03	67,80
76	70,82	70,57	70,34	70,10	69,87	69,63	69,40	69,17	68,93	68,70
77	71,75	71,50	71,27	71,03	70,79	70,54	70,31	70,08	69,84	69,61
78	72,68	72,43	72,19	71,95	71,70	71,46	71,22	70,99	70,75	70,51
79	73,61	73,36	73,12	72,87	72,62	72,38	72,14	71,90	71,65	71,42
80	74,54	74,29	74,04	73,79	73,54	73,30	73,05	72,81	72,56	72,32
81	75,47	75,22	74,97	74,71	74,46	74,22	73,96	73,72	73,47	73,22
82	76,40	76,15	75,89	75,63	75,38	75,13	74,88	74,63	74,37	74,13
83	77,34	77,08	76,82	76,56	76,30	76,05	75,79	75,54	75,28	75,03
84	78,27	78,00	77,74	77,48	77,22	76,96	76,70	76,45	76,19	75,94
85	79,20	78,93	78,67	78,40	78,14	77,88	77,62	77,36	77,10	76,84
86	80,13	79,86	79,59	79,32	79,06	78,80	78,53	78,27	78,00	77,74
87	81,06	80,79	80,52	80,25	79,98	79,71	79,44	79,18	78,91	78,65
88	81,99	81,72	81,44	81,17	80,90	80,63	80,36	80,09	79,82	79,55
89	82,93	82,65	82,37	82,09	81,82	81,55	81,27	81,00	80,72	80,46
90	83,86	83,57	83,30	83,02	82,74	82,46	82,18	81,91	81,63	81,36
91	84,79	84,50	84,22	83,94	83,66	83,38	83,09	82,82	82,54	82,26
92	85,72	85,43	85,15	84,86	84,58	84,29	84,01	83,73	83,44	83,17
93	86,66	86,36	86,08	85,79	85,50	85,21	84,92	84,64	84,35	84,07
94	87,59	87,28	87,00	86,71	86,42	86,13	85,83	85,55	85,26	84,98
95	88,52	88,21	87,93	87,63	87,34	87,04	86,75	86,46	86,17	85,88
96	89,45	89,14	88,85	88,55	88,26	87,96	87,66	87,37	87,07	86,78
97	90,38	90,07	89,78	89,48	89,18	88,87	88,57	88,28	87,98	87,69
98	91,31	91,00	90,70	90,40	90,09	89,79	89,48	89,19	88,89	88,59
99	92,24	91,93	91,63	91,32	91,01	90,71	90,40	90,10	89,79	89,50
100	93,18	92,86	92,55	92,24	91,93	91,62	91,31	91,01	90,70	90,40

II. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf 760^{mm} Barometerstand.

(Die am Barometer abgelesene Zahl ist für Temperaturen von 0 bis 12° um 1^{mm}, für 13 bis 19° um 2^{mm}, für 20 bis 25° um 3^{mm} zu vermindern.)

ccbm.	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728
1	0,934	0,937	0,940	0,942	0,945	0,947	0,950	0,953	0,955	0,958
2	1,868	1,874	1,879	1,884	1,890	1,895	1,900	1,905	1,911	1,916
3	2,803	2,810	2,818	2,826	2,834	2,842	2,850	2,858	2,866	2,874
4	3,738	3,747	3,758	3,768	3,779	3,789	3,800	3,810	3,821	3,832
5	4,672	4,685	4,697	4,711	4,724	4,736	4,750	4,763	4,777	4,790
6	5,607	5,621	5,637	5,653	5,669	5,684	5,700	5,716	5,732	5,747
7	6,540	6,558	6,577	6,595	6,614	6,631	6,650	6,668	6,687	6,706
8	7,474	7,494	7,516	7,537	7,558	7,578	7,600	7,621	7,642	7,663
9	8,409	8,431	8,456	8,479	8,503	8,526	8,550	8,573	8,598	8,621
10	9,34	9,37	9,40	9,42	9,45	9,47	9,50	9,53	9,55	9,58
11	10,28	10,31	10,34	10,36	10,39	10,42	10,45	10,48	10,51	10,54
12	11,21	11,24	11,27	11,30	11,34	11,37	11,40	11,43	11,46	11,50
13	12,14	12,18	12,21	12,24	12,28	12,31	12,35	12,38	12,41	12,45
14	13,08	13,12	13,16	13,19	13,23	13,26	13,30	13,34	13,37	13,41
15	14,02	14,06	14,10	14,13	14,17	14,21	14,25	14,29	14,33	14,37
16	14,95	14,99	15,03	15,07	15,11	15,15	15,20	15,24	15,28	15,33
17	15,88	15,93	15,98	16,02	16,06	16,10	16,15	16,19	16,23	16,28
18	16,82	16,87	16,92	16,96	17,01	17,05	17,10	17,15	17,19	17,24
19	17,76	17,81	17,86	17,90	17,95	18,00	18,05	18,10	18,15	18,21
20	18,68	18,74	18,79	18,84	18,90	18,95	19,00	19,05	19,11	19,16
21	19,62	19,68	19,73	19,78	19,84	19,90	19,95	20,00	20,06	20,12
22	20,55	20,61	20,67	20,72	20,78	20,84	20,90	20,96	21,01	21,07
23	21,49	21,55	21,61	21,66	21,73	21,79	21,85	21,91	21,97	22,03
24	22,43	22,49	22,55	22,61	22,68	22,74	22,80	22,86	22,92	22,99
25	23,35	23,42	23,49	23,55	23,62	23,69	23,75	23,81	23,88	23,95
26	24,29	24,36	24,43	24,50	24,57	24,64	24,70	24,77	24,83	24,90
27	25,23	25,30	25,37	25,44	25,51	25,58	25,65	25,72	25,79	25,86
28	26,16	26,23	26,20	26,37	26,45	26,53	26,60	26,67	26,74	26,82
29	27,10	27,17	27,14	27,31	27,40	27,48	27,55	27,62	27,70	27,78
30	28,03	28,10	28,18	28.26	28,34	28,42	28,50	28,58	28,66	28,74
31	28,97	29,04	29,12	29,20	29,29	29,37	29,45	29,53	29,62	29,70
32	29,90	29,98	30,06	30,14	30,23	30,32	30,40	30,48	30,57	30,66
33	30,83	30,91	31,00	31,08	31,17	31,26	31,35	31,43	31,52	31,61
34	31,77	31,85	31,94	32,03	32,12	32,21	32,30	32,39	32,48	32,57
35	32,71	32,79	32,88	32,97	33,07	33,16	33,25	33,34	33,44	33,53
36	33,64	33,73	33,82	33,91	34,01	34,10	34,20	34,29	34,39	34,49
37	34,57	34,66	34,76	34,86	34,96	35,05	35,15	35,25	35,35	35,45
38	35,50	35,60	35,70	35,80	35,90	36,00	36,10	36,20	36,30	36,40
39	36,44	36,54	36,64	36,74	36,85	36,95	37,05	37,15	37,26	37,37
40	37,38	37,48	37,58	37,68	37,79	37,89	38,00	38,10	38,21	38,32
41	38,31	38,41	38,52	38,62	38,74	38,84	38,95	39,05	39,17	39,28
42	39,23	39,35	39,46	39,57	39,69	39,79	39,90	40,01	40,12	40,23
43	40,18	40,29	40,40	40,51	40,62	40,73	40,85	40,96	41,08	41,19
44	41,11	41,22	41,34	41,44	41,56	41,68	41,80	41,91	42,03	42,16
45	42,05	42,16	42,28	42,39	42,52	42,63	42,75	42,87	42,99	43,11
46	42,98	43,10	43,22	43,34	43,46	43,58	43,70	43,82	43,94	44,06
47	43,91	44,03	44,15	44,27	44,40	44,52	44,65	44,77	44,90	45,03
48	44,84	44,96	45,09	45,22	45,35	45,47	45,60	45,72	45,85	45,98
49	45,78	45,91	46,04	46,17	46,30	46,42	46,55	46,67	46,80	46,94
50	46,72	46.85	46,97	47,11	47,24	47,36	47,50	47.63	47,77	47,90

II. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf 760^{mm} Barometerstand.

(Die am Barometer abgelesene Zahl ist für Temperaturen von 0 bis 12° um 1^{mm}, für 13 bis 19° um 2^{mm}, für 20 bis 25° um 3^{mm} zu vermindern.)

t°	726	728
51	47,65	47,79	47,92	48,05	48,18	48,31	48,45	48,59	48,73	48,86
52	48,58	48,72	48,85	48,99	49,13	49,26	49,40	49,54	49,68	49,82
53	49,52	49,66	49,79	49,93	50,07	50,21	50,35	50,48	50,64	50,78
54	50,45	50,59	50,73	50,87	51,01	51,15	51,30	51,44	51,59	51,73
55	51,38	51,53	51,67	51,82	51,96	52,10	52,25	52,39	52,54	52,69
56	52,32	52,47	52,61	52,76	52,91	53,05	53,20	53,35	53,50	53,65
57	53,25	53,41	53,55	53,70	53,85	54,00	54,15	54,30	54,45	54,60
58	54,19	54,34	54,49	53,64	54,79	54,94	55,10	55,25	55,41	55,56
59	55,13	55,28	55,43	55,59	55,74	55,89	56,05	56,21	56,37	56,52
60	56,07	56,22	56,37	56,53	56,69	56,84	57,00	57,16	57,32	57,47
61	57,00	57,15	57,31	57,47	57,63	57,79	57,95	58,11	58,27	58,43
62	57,93	58,09	58,25	58,41	58,58	58,74	58,90	59,06	59,23	59,39
63	58,87	59,03	59,19	59,35	59,52	59,68	59,85	60,01	60,18	60,35
64	59,80	59,96	60,13	60,30	60,47	60,63	60,80	60,97	61,14	61,30
65	60,74	60,90	61,07	61,24	61,41	61,58	61,75	61,92	62,09	62,26
66	61,67	61,84	62,01	62,18	62,35	62,52	62,70	62,87	63,05	63,22
67	62,60	62,77	62,95	63,12	63,30	63,47	63,65	63,82	64,00	64,18
68	63,54	63,71	63,89	64,06	64,24	64,42	64,60	64,78	64,96	65,13
69	64,47	64,65	64,83	65,01	65,19	65,37	65,55	65,73	65,91	66,09
70	65,40	65,58	65,77	65,95	66,14	66,32	66,50	66,68	66,87	67,05
71	66,34	66,52	66,71	66,89	67,08	67,26	67,45	67,63	67,82	68,01
72	67,27	67,46	67,65	67,83	68,02	68,21	68,40	68,59	68,78	68,97
73	68,20	68,39	68,58	68,77	68,97	69,16	69,35	69,54	69,73	69,92
74	69,14	69,33	69,53	69,72	69,92	70,11	70,30	70,49	70,69	70,88
75	70,07	70,27	70,47	70,66	70,86	71,05	71,25	71,44	71,64	71,84
76	71,01	71,21	71,41	71,60	71,80	72,00	72,20	72,40	72,60	72,80
77	71,94	72,14	72,34	72,54	72,75	72,95	73,15	73,35	73,55	73,75
78	72,87	73,07	73,28	73,48	73,69	73,89	74,10	74,30	74,51	74,71
79	73,80	74,01	74,22	74,42	74,63	74,84	75,05	75,25	75,46	75,67
80	74,74	74,94	75,16	75,37	75,58	75,78	76,00	76,21	76,42	76,63
81	75,67	75,88	76,10	76,31	76,53	76,74	76,95	77,16	77,37	77,58
82	76,60	76,82	77,04	77,25	77,47	77,68	77,90	78,11	78,33	78,54
83	77,54	77,76	77,98	78,19	78,41	78,63	78,85	79,07	79,28	79,50
84	78,47	78,69	78,91	79,13	79,35	79,57	79,80	80,02	80,24	80,46
85	79,41	79,63	79,86	80,08	80,31	80,53	80,75	80,97	81,19	81,41
86	80,34	80,57	80,80	81,02	81,25	81,47	81,70	81,92	82,15	82,37
87	81,28	81,50	81,74	81,96	82,19	82,42	82,65	82,87	83,10	83,33
88	82,21	82,44	82,68	82,90	83,13	83,36	83,60	83,83	84,06	84,29
89	83,15	83,38	83,62	83,85	84,08	84,31	84,55	84,78	85,02	85,25
90	84,09	84,31	84,56	84,79	85,03	85,26	85,50	85,73	85,98	86,21
91	85,02	85,25	85,50	85,73	85,98	86,21	86,45	86,69	86,93	87,17
92	85,95	86,19	86,44	86,68	86,92	87,16	87,40	87,64	87,89	88,13
93	86,89	87,12	87,38	87,62	87,87	88,11	88,35	88,59	88,84	89,08
94	87,82	88,06	88,32	88,56	88,81	89,05	89,30	89,54	89,80	90,04
95	88,76	89,01	89,26	89,50	89,75	90,00	90,25	90,50	90,75	91,00
96	89,69	89,94	90,20	90,45	90,70	90,95	91,20	91,45	91,70	91,95
97	90,62	90,87	91,13	91,38	91,64	91,89	92,15	92,40	92,66	92,91
98	91,56	91,82	92,07	92,33	92,59	92,84	93,10	93,35	93,62	93,87
99	92,49	92,75	93,01	93,26	93,53	93,79	94,06	94,31	94,57	94,83
100	93,42	93,68	93,96	94,21	94,47	94,74	96,00	96,26	96,53	96,79

II. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf 760^{mm} Barometerstand.

(Die am Barometer abgelesene Zahl ist für Temperaturen von 0 bis 12° um 1^{mm}, für 13 bis 19° um 2^{mm}, für 20 bis 25° um 3^{mm} zu vermindern.)

obcm.	730	732	734	736	738	740	742	744	746	748
1	0,961	0,963	0,966	0,968	0,971	0,974	0,976	0,979	0,982	0,984
2	1,921	1,926	1,932	1,937	1,942	1,947	1,953	1,958	1,963	1,968
3	2,882	2,889	2,898	2,905	2,913	2,921	2,929	2,937	2,945	2,953
4	3,842	3,852	3,864	3,874	3,884	3,895	3,905	3,916	3,926	3,937
5	4,803	4,816	4,830	4,842	4,855	4,868	4,882	4,895	4,908	4,921
6	5,763	5,779	5,796	5,810	5,826	5,842	5,858	5,874	5,890	5,905
7	6,724	6,742	6,762	6,779	6,797	6,816	6,834	6,853	6,871	6,889
8	7,684	7,705	7,728	7,747	7,768	7,790	7,810	7,832	7,853	7,874
9	8,645	8,668	8,693	8,716	8,739	8,763	8,787	8,811	8,834	8,858
10	9,61	9,63	9,66	9,68	9,71	9,74	9,76	9,79	9,82	9,84
11	10,57	10,59	10,62	10,65	10,68	10,71	10,74	10,77	10,80	10,82
12	11,53	11,56	11,59	11,62	11,65	11,68	11,71	11,75	11,78	11,81
13	12,49	12,52	12,55	12,59	12,62	12,66	12,69	12,73	12,76	12,79
14	13,45	13,48	13,52	13,56	13,59	13,63	13,66	13,70	13,74	13,78
15	14,41	14,44	14,48	14,52	14,56	14,60	14,64	14,69	14,73	14,77
16	15,37	15,41	15,45	15,49	15,53	15,58	15,62	15,67	15,71	15,75
17	16,33	16,37	16,41	16,46	16,50	16,55	16,60	16,65	16,69	16,73
18	17,29	17,33	17,38	17,43	17,47	17,52	17,57	17,62	17,67	17,72
19	18,25	18,29	18,35	18,40	18,45	18,50	18,55	18,60	18,65	18,70
20	19,21	19,26	19,32	19,37	19,42	19,47	19,53	19,58	19,63	19,68
21	20,17	20,22	20,28	20,34	20,39	20,44	20,50	20,56	20,61	20,66
22	21,13	21,19	21,25	21,31	21,36	21,42	21,48	21,54	21,59	21,65
23	22,09	22,15	22,21	22,27	22,33	22,39	22,45	22,51	22,57	22,64
24	23,05	23,11	23,18	23,24	23,30	23,36	23,43	23,50	23,56	23,63
25	24,01	24,07	24,14	24,21	24,27	24,34	24,41	24,48	24,54	24,61
26	24,97	25,04	25,11	25,18	25,24	25,31	25,38	25,45	25,52	25,59
27	25,93	26,00	26,07	26,14	26,21	26,28	26,36	26,43	26,50	26,58
28	26,89	26,96	27,04	27,12	27,18	27,26	27,33	27,41	27,48	27,56
29	27,85	27,92	28,00	28,08	28,15	28,23	28,31	28,39	28,47	28,55
30	28,82	28,89	28,97	29,05	29,13	29,21	29,29	29,37	29,45	29,53
31	29,78	29,86	29,94	30,02	30,10	30,18	30,26	30,35	30,43	30,51
32	30,74	30,82	30,91	30,99	31,07	31,15	31,24	31,33	31,41	31,50
33	31,70	31,78	31,87	31,96	32,04	32,13	32,21	32,30	32,39	32,48
34	32,66	32,75	32,84	32,93	33,01	33,10	33,19	33,28	33,37	33,46
35	33,62	33,71	33,80	33,89	33,98	34,07	34,17	34,27	34,36	34,45
36	34,58	34,67	34,77	34,86	34,95	35,05	35,15	35,25	35,34	35,43
37	35,54	35,63	35,73	35,83	35,92	36,02	36,12	36,22	36,32	36,42
38	36,50	36,60	36,70	36,80	36,90	37,00	37,10	37,20	37,30	37,40
39	37,47	37,57	37,67	37,77	37,87	37,97	38,07	38,18	38,28	38,39
40	38,42	38,52	38,64	38,74	38,84	38,95	39,05	39,16	39,26	39,37
41	39,38	39,48	39,60	39,71	39,81	39,92	40,02	40,14	40,24	40,36
42	40,34	40,44	40,56	40,68	40,78	40,89	41,00	41,12	41,22	41,34
43	41,30	41,41	41,53	41,64	41,75	41,86	41,97	42,10	42,20	42,32
44	42,27	42,38	42,50	42,62	42,73	42,84	42,95	43,07	43,18	43,30
45	43,22	43,34	43,46	43,58	43,69	43,81	43,93	44,06	44,17	44,29
46	44,18	44,30	44,42	44,54	44,66	44,78	44,90	45,03	45,15	45,27
47	45,15	45,26	45,39	45,52	45,64	45,76	45,88	46,01	46,13	46,26
48	46,10	46,23	46,36	46,49	46,61	46,73	46,85	46,99	47,12	47,24
49	47,06	47,19	47,32	47,44	47,57	47,70	47,83	47,97	48,10	48,23
50	48,03	48,16	48,30	48,42	48,55	48,68	48,82	48,95	49,08	49,21

II. Tabelle zur Reduction der gefundenen Gasvolumina auf 760^{mm} Barometerstand.

(Die am Barometer abgelesene Zahl ist für Temperaturen von 0 bis 12° um $\frac{1}{1000}$, für 13 bis 19° um $\frac{2}{1000}$, für 20 bis 25° um $\frac{3}{1000}$ zu vermindern.)

	730	732	7						6	748
51	48,99	49,12	49,26	49,39	49,52	49,65	49,79	49,93	50,06	50,19
52	49,96	50,08	50,22	50,36	50,49	50,63	50,77	50,91	51,04	51,18
53	50,91	51,05	51,19	51,33	51,46	51,60	51,75	51,89	52,02	52,16
54	51,87	52,01	52,16	52,30	52,44	52,58	52,72	52,87	53,01	53,15
55	52,83	52,98	53,13	53,27	53,41	53,55	53,70	53,85	53,99	54,14
56	53,79	53,94	54,09	54,23	54,37	54,52	54,68	54,83	54,97	55,11
57	54,75	54,90	55,05	55,20	55,35	55,50	55,65	55,80	55,95	56,10
58	55,71	55,86	56,02	56,17	56,32	56,47	56,63	56,78	56,93	57,08
59	56,67	56,83	56,99	57,14	57,29	57,44	57,60	57,76	57,92	58,07
60	57,63	57,79	57,95	58,10	58,26	58,42	58,58	58,74	58,90	59,05
61	58,59	58,75	58,91	59,07	59,23	59,39	59,56	59,72	59,88	60,04
62	59,55	59,72	59,88	60,04	60,20	60,36	60,53	60,70	60,86	61,02
63	60,51	60,68	60,85	61,01	61,17	61,34	61,51	61,68	61,84	62,00
64	61,47	61,64	61,81	61,98	62,15	62,32	62,49	62,66	62,82	62,99
65	62,43	62,60	62,77	62,94	63,11	63,28	63,46	63,64	63,81	63,98
66	63,39	63,57	63,74	63,91	64,08	64,26	64,44	64,62	64,79	64,96
67	64,35	64,53	64,71	64,88	65,05	65,23	65,41	65,59	65,77	65,94
68	65,31	65,50	65,68	65,85	66,02	66,20	66,38	66,56	66.74	66,92
69	66,27	66,45	66,64	66,82	67,00	67,18	67,37	67,55	67,73	67,91
70	67,24	67,42	67,61	67,79	67,97	68,16	68,34	68,53	68,71	68,89
71	68,20	68,39	68,58	68,76	68,94	69,13	69,32	69,51	69,69	69,88
72	69,16	69,35	69,54	69,73	69,92	70,11	70,30	70,49	70,68	70,86
73	70,12	70,31	70,51	70,69	70,88	71,08	71,27	71,47	71,66	71,85
74	71,08	71,28	71,48	71,66	71,85	72,05	72,25	72,45	72,64	72,83
75	72,04	72,24	72,44	72,63	72,82	73,02	73,22	73,42	73,62	73,82
76	73,00	73,20	73,40	73,60	73,80	74,00	74,20	74,40	74,60	74,80
77	73,96	74,17	74,37	74,57	74,77	74,97	75,18	75,39	75,59	75,79
78	74,92	75,12	75,33	75,53	75,74	75,95	76,16	76,37	76,57	76,77
79	75,88	76,09	76,30	76,50	76,71	76,92	77,13	77,34	77,55	77,76
80	76,84	77,05	77,27	77,47	77,68	77,90	78,10	78,32	78,53	78,74
81	77,80	78,02	78,23	78,44	78,65	78,87	79,08	79,30	79,51	79,72
82	78,76	78,98	79,20	79,41	79,62	79,84	80,06	80,28	80,50	80,71
83	79,72	79,94	80,16	80,38	80,60	80,82	81,04	81,26	81,48	81,69
84	80,68	80,90	81,12	81,34	81,56	81,79	82,01	82,24	82,46	82,68
85	81,64	81,87	82,10	82,31	82,53	82,76	82,99	83,22	83,44	83,66
86	82,60	82,83	83,06	83,28	83,50	83,73	83,97	84,20	84,42	84,64
87	83,56	83,79	84,02	84,25	84,48	84,71	84,94	85,17	85,40	85,62
88	84,52	84,76	85,00	85,22	85,45	85,68	85,92	86,15	86,38	86,61
89	85,48	85,72	85,96	86,19	86,42	86,66	86,89	87,13	87,36	87,59
90	86,45	86,68	86,93	87,16	87,39	87,63	87,87	88,11	88,34	88,58
91	87,41	87,65	87,89	88,12	88,36	88,61	88,85	89,09	89,33	89,56
92	88,37	88,61	88,86	89,09	89,33	89,58	89,82	90,07	90,31	90,55
93	89,33	89,57	89,82	90,06	90,30	90,55	90,80	91,05	91,29	91,53
94	90,29	90,54	90,79	91,03	91,27	91,53	91,78	92,03	92,27	92,51
95	91,25	91,50	91,75	92,00	92,25	92,50	92,75	93,00	93,25	93,50
96	92,21	92,46	92,72	92,97	93,22	93,47	93,73	93,98	94,23	94,48
97	93,17	93,43	93,68	93,93	94,19	94,45	94,71	94,96	96,22	95,47
98	94,13	94,39	94,65	94,90	95,16	95,42	95,68	95,94	96,20	96,45
99	95,09	95,35	95,61	95,87	96,13	96,39	96,66	96,92	97,18	97,43
100	96,05	96,32	96,58	96,84	97,11	97,37	97,63	97,89	98,16	98,42

Register.

Ablesungsfehler 230.
Absorptiometrisches Verfahren 108.
Absorptionsapparate 68. 222.
Absorptionscylinder 70. 73.
Absorptionsflaschen 108.
Absorptionspipetten 224.
Absorptionsröhren 69. 79. 223.
Absorptionsthurm 78.
Aethylen,
  Bestimmung 446.
    — im Generatorgas 450.
    — im Leuchtgas 450.
    — practische Anwendung 450.
Aethylwasserstoff 445.
Affination 352.
Alaunfabrikation 356.
Alkaliacte 323.
Ammoniak,
  Bestimmung 280.
    — im Leuchtgase 285.
    — im gereinigten Leuchtgase 292.
    — im rohen Leuchtgase 286.
    — practische Anwendung 285.
Ammoniakgehalt des Leuchtgases 292.
  — der Luft 285.
Ammoniaksodaprocess 368.
Ammonium, sulfocyansaures, als Reagens 275.
Ammoniumverbindungen im Leuchtgase 281.
Analyse, gasvolumetrische 87.
Aneroïdbarometer 377.
Antimonwasserstoff,
  Bestimmung 398.
    — neben Arsenwasserstoff 399.
    — neben Phosphorwasserstoff 399.
Apparat, minimetrischer,
    nach *Lunge* 112. 237.
  — zum Eichen der Gasuhren
    nach *v. Pettenkofer* 99.
  — zur Analyse der Grubenluft
    nach *Lemaire-Douchy* 19.
  — zur Bestimmung der Kohlensäure in Saturationsgasen
    nach *Scheibler* 149.
  — zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft
    nach *Hesse* 375.
    nach *Winkler* 385.
  — zur Bestimmung des Sauerstoffs nach *Liebig* 153.
  — zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase
    nach *Evans* 338.
    nach *Harcourt* 342.
    nach *Letheby* 340.
    nach *Valentin-Tieftrunk* 206. 341.
  — zur Bestimmung der Schwefelsäure in Röstgasen
    nach *Lunge* und *Salathe* 360.
  — zur Gasuntersuchung
    nach *Hägermann* 117.
    nach *Reich* 118.

Apparat zur Gasuntersuchung
nach *Richter* 110.
nach *Rüdorff* 115.
nach *Wählert* 117.
— zur Gasverbrennungsanalyse
nach *Brügelmann* 188.
nach *Bunte* 255.
nach *Coquillion* 187. 249. 261.
nach *Erdmann-Grass* 179.
nach *Evans* 338.
nach *Fresenius* 192.
nach *Hempel* 244.
nach *Kopfer* 185.
nach *Letheby* 204. 340.
nach *Orsat* 198.
nach *Sauer* 185.
nach *Seger* 239.
nach *Stöckmann* 177.
nach *Valentin-Tieftrunk* 206. 341.
nach *Waaren* 185.
nach *Winkler* 257.
— zur industriellen Gasanalyse
nach *Orsat* 159.
nach *Orsat-Aron* 167.
nach *Orsat-Fischer* 237.
nach *Orsat-Kasalowsky* 237.
nach *Orsat-Muencke* 172.
nach *Orsat-Salleron* 165.
nach *Orsat-Schwackhöfer* 237.
nach *Schlösing* und *Rolland* 157.
Apparate zur Absorption von Gasen 68. 222.
— zur Gasverbrennungsanalyse 173. 238.
— zum Messen der Gase 81. 108. 228. 230.
Arsenwasserstoff,
Bestimmung 393.
— neben Antimonwassertoff 399.
— neben Phosphorwasserstoff 399.
— practische Anwendung 396.
Asbest, palladiumhaltiger 258.
— platinhaltiger 394.
Aspirator mit Kautschukballon 40.
— von bekanntem Inhalt 38.
Aspiratoren 12. 214.
Athmungsluft 370. 409.
Aufbewahrungsgefässe für Gasproben 32. 219.
Azotometer 87.

Bariumhydroxyd, als Reagens 270. 375.
Barometer 59. 377.
Beimengungen, feste 43.
— flüssige 47.
Blase aus Kautschuk 42.
Bleikammergase 303. 308. 313. 355. 409. 429.
Bleilöthen 397. 436.
Bleirauch 46.
Blutprobe 420.
Bodenluft 379.

Carburometer 253.
Chamäleon 272.
Chlor,
Bestimmung 315.
— beim *Deacon*'schen Process 317.
— neben Chlorwasserstoff 318.
— practische Anwendung 317.
Chlorbarium, als Reagens 274.
Chlorcalcium, als Reagens 274.
Chlorcyan 330.
Chlorkalkfabrikation 317. 368.
Chlornatrium, als Reagens 271.
Chlorwasserstoff,
Bestimmung 320.
— beim *Deacon*'schen Process 317.
— in den Gasen der Sodafabriken 323.
— in Röstgasen 324.
— in Verbrennungsgasen 324.
— practische Anwendung 323.
Contraction bei Verpuffungen 243.
Cyan, Bestimmung 325.

Cyan,
Bestimmung in Generatorgasen 329.
— in Hochofengasen 327.
— in Leuchtgas 329.
— practische Anwendung 327.
Cyanwasserstoff s. Cyan.

Dampfstrahlaspirator 216.
Dampfstrahlluftpumpe 217.
Dissociation 9.
Doppelaspirator 215.
Durchschnittsprobe, Wegnahme 2. 31.

Eichapparat 99.
Eichen der Gasuhren 99.
Eisenoxydul, schwefelsaures, als Reagens 274.
Eisenvitriol, Fabrikation 396.
Erdwachs, Reinigung 352.
Eudiometer 239.
Experimentirgasuhr 93.
Explosionspipette 244.

Fäulnissgase 336.
Fettgas 450.
Filtration der Gase 44.
Flugstaub 45.
Fluorsilicium,
Bestimmung 345.
— practische Anwendung 347.

Gährungskohlensäure 368.
Galvanoplastik 391.
Gasbürette
nach *Bunte* 144.
nach *Bunte-Büchner* 234.
nach *Bunte-Seger* 234.
nach *Hempel* 228. 231.
nach *Kohlrausch* 131.
nach *Kroupa* 129.
nach *Raoult* 142.
nach *Winkler* 132.
nach *Winkler-Hempel* 233.
Gasbüretten mit gesonderter Absorptionseinrichtung 148. 231.
Gasmesser s. Gasuhr.
Gasmessung 58.
— annähernde 14.
Gasometer nach *Blochmann* 36.
nach *Winkler* 221.
Gasproben, Wegnahme 1. 211.
Gaspumpen 13.
Gasuhr 91.
— hydraulische 92.
— mit arbiträrer Theilung 96.
— mit selbstthätiger Absperrung 95.
— nasse 92.
— trockene 102.
Gasuntersuchung, absorptiometrische 108.
— chromometrische 118.
— titrimetrische 118.
Gasuntersuchungsapparat, selbstthätiger 105. 219.
Gasverbrennung durch Verpuffung 239.
nach *Hempel* 244.
nach *Seger* 239.
— mit Kupferoxyd 174.
nach *Stöckmann* 177.
— mit Luft 192. 244.
nach *Evans* 338.
nach *Fresenius* 192.
nach *Letheby* 204. 340.
nach *Orsat* 198.
nach *Valentin-Tieftrunk* 206. 341.
— mit Luft und Palladium
nach *Bunte* 255.
nach *Coquillion* 249.
nach *Winkler* 257. 260.
— mit Sauerstoff 178. 239.
nach *Brügelmann* 188.
nach *Erdmann-Grass* 179.
nach *Sauer* 185.
nach *Waaren* 186.
nach *Kopfer* 186.
Gasverbrennungsanalyse 173. 238.
Gaswaschflasche 72.
— mit Aufsatz 76. 223. 224.
Gaszähler s. Gasuhr.
Generatorgase 329. 369. 426. 436. 445. 450.
Gesammtschwefelgehalt des Leuchtgases 50. 188. 203. 337.
Gichtgase 327. 347. 397. 417. 437.
Glasätzen 347.

Glasfabrikation 355.
Glycerin als Sperrflüssigkeit 36.
Gräberluft 379. 408.
Grisoumeter 187. 249.
Grubengas,
Bestimmung 437.
— in Generatorgasen 445.
— in Grubenluft 442.
— in Leuchtgas 445.
— in Verbrennungsgasen 446.
— practische Anwendung 442.
Grubenluft 370.
Grubenwetter, schlagende 442.
— schwere 370.
Grundluft 379. 408.

Haufenröstung 355.
Hochofengase s. Gichtgase.
Hüttenrauch 358.

Indicatoren 276.

Jodkalium, als Reagens 272.
Jodlösung, als Reagens 267.

Kaliapparat 77.
Kalium, übermangansaures, als Reagens 272.
Kaliumhydroxyd, als Reagens 269.
Kaminheizung 418.
Kammergase s. Bleikammergase.
Kautschukblase 42.
Kautschukpumpe 13.
Kautschuksack 42.
Kieselfluorwasserstoffsäure, Fabrikation 347.
Knallgasapparat 241.
Knallgaszusatz bei Verpuffungen 241. 440.
Kohlendunst 418.
Kohlenoxyd,
Bestimmung 412.
— in Generatorgasen 426.
— in Gichtgasen 417.
— in Leuchtgas 426.
— in Pulvergasen 425.
— in Verbrennungsgasen 416.
— in Zimmerluft 418.
— practische Anwendung 416.
Kohlenoxysulfid 451.
Kohlensäure,
Bestimmung 361.
— in Athmungsluft 372.
— in atmosphärischer Luft 370.
— in Chlorgas 368.
— in Generatorgasen 369.
— in Gräberluft 379.
— in Grubenluft 370.
— in Grundluft 379.
— in Leuchtgas 369.
— in Mauerluft 379.
— in Saturationsgasen 368.
— in Verbrennungsgasen 369.
— in Zimmerluft 372.
— practische Anwendung 364.
Kohlenwasserstoffe, schwere 446.
Koksofengase 285. 329. 426.
Kugelapparat 76.
Kupferchlorür, als Reagens 275.

Leuchtgas,
Bestimmung des Benzolgehaltes 56.
— des Gesammtschwefelgehaltes 50. 188. 203. 336.
— des Schwefelkohlenstoffgehaltes 47. 342.
— des Theergehaltes 51. 188.
Luft, Ammoniakgehalt 285.
— Kohlensäuregehalt 370.
— Sauerstoffgehalt 405.
Luftheizung 418.
Luftschifffahrt 436.

Maassflüssigkeiten 262.
Magnesiumsolution, als Reagens 274.
Mauerluft 379.
Meerwasser, Luftgehalt 408.
Messapparate 81. 222.
Messballon 81.
Messcylinder 112.
Messen der Gase 58.
Messröhre 83. 84.
Mess- und Saugapparate nach *Grossmann* 218.
Minenkrankheit 425.
Mineralwasserfabrikation 368.
Minimetrischer Apparat 122. 237.

Natrium, arsenigsaures, als Reagens, 274.
— kohlensaures, als Reagens 272.
— — saures, als Reagens 272.
— unterchlorigsaures, als Reagens 272.
— unterschwefligsaures, als Reagens 273.
Natron, doppeltkohlensaures, Fabrikation 368.
Nitrometer 300.
Normaldruck 60.
Normaltemperatur 61.

Occlusion 432.
Oele, als Sperrflüssigkeiten 36.
Ofenheizung 418.
Oxalsäure, als Reagens 265. 375.

Palladiumasbest 258.
Palladiumprobe 419.
Paraffin, Reinigung 352.
Petroleumgas 450.
Phosphor, als Reagens 267.
Phosphorfabrikation 391.
Phosphorwasserstoff,
Bestimmung 389.
— neben Antimonwasserstoff 399.
— neben Arsenwasserstoff 399.
— practische Anwendung 391.
Phosphorzündhölzer, Fabrikation 392.
Platinasbest 394.
Platinchlorid, als Reagens 276.
Platingas 436.
Probe, verjüngte 3.
Probenahme 1. 211.
— nach *Scheurer-Kestner* 4. 28.
Pulvergase 425.
Pyrogallussäure 266.

Quecksilber, als Sperrflüssigkeit 32.
Quecksilbergasometer 33.
Quecksilbersulfat, Fabrikation 352.

Rauchgase s. Verbrennungsgase.
Reagentien 262.
Röhre, graduirte 83.
Röhre, *Stammer'sche* 127.
— zur Aufbewahrung von Gasen 219.
Röstgase 46. 47. 324. 353. 359.
Russ, Bestimmung 44.

Sack aus Kautschuck 42.
Salpetrige Säure, als Reagens 265.
Bestimmung 294.
— in Bleikammergasen 303.
— neben schwefliger Säure 355.
— neben Untersalpetersäure 308.
— practische Anwendung 303.
Salzlösungen als Sperrflüssigkeiten 35.
Sammelgefässe für Gase 32. 219.
Saturationsgase 368.
Sauerstoff, als Reagens 268.
Bestimmung 400.
— beim *Deacon'schen* Process 409.
— beim *Weldon'schen* Process 409.
— in Athmungsluft 409.
— in atmosphärischer Luft 405.
— in Bleikammergasen 409.
— in Gräberluft 408.
— in Grubenluft 409.
— in Grundluft 408.
— in Sauerstoffgas 407.
— in Verbrennungsgasen 411.
— in der Luft d. Gewässer 408.
— practische Anwendung 405.
Sauger nach *Finkener* 23.
Saugflasche, doppelte 18.
— nach *Weinhold* 15.
— nach *Seger* 214.
— nach *Stöckmann* 16.
Saugpumpe 13.
Saugrohre 4. 212.
— aus Eisen 5. 212.
— aus Kupfer 9. 12.
— aus Porzellan 5. 212.
— aus Platin 11.
— aus Thon 212.
— mit Thonglocke 213.
— mit Wasserkühlung 7. 9. 11.

Saug- und Messapparat nach *Grossmann* 218.
Saugvorrichtung n. *Scheurer-Kestner* 28.
Saugvorrichtungen 12. 214.
Schachtofengase s. Gichtgase.
Schieferölgas 450.
Schwefel, schädlicher 356.
Schwefelgehalt der Kohlen 356.
Schwefelgewinnung 355.
Schwefelkohlenstoff, Fabrikation 355.
— im Leuchtgase 47.
— — Bestimmung 48. 342.
Schwefelsäure, als Reagens 263.
— in Röstgasen 47.
— — Bestimmung 359.
Schwefelsäureanhydrid,
Bestimmung in Röstgasen 359.
Fabrikation 353.
Schwefelsäurefabrikation 303. 308 313. 352. 409. 429.
Schwefelwasserstoff,
Bestimmung 330.
— in Fäulnissgasen 336.
— in Leuchtgas 336.
— in Schwefelwasserstoffgas 334.
— neben Kohlensäure 336.
— neben Schwefelkohlenstoff 342.
— neben schwefliger Säure 335.
— practische Anwendung 334.
Schweflige Säure,
Bestimmung 348.
— in Bleikammergasen 355.
— in Röstgasen 353.
— in Verbrennungsgasen 356.
— neben salpetriger Säure 355.
— neben Schwefelsäure 359.
— neben Schwefelwasserstoff 335.
— practische Anwendung 352.
Scrubberthätigkeit, Controle 289.
Silber, salpetersaures, als Reagens 275.
Sodafabrikation, Gase ders. 323. 328. 368.
Sodarückstände, Verarbeitung 335. 368. 409.
Sperrflüssigkeiten 32.
Staubgehalt der Gichtgase 45.
Stickoxydul,
Bestimmung 426.
— in Bleikammergasen 429.
— in Stickoxydulgas 428.
— practische Anwendung 428.
Stickstoff, Bestimmung 451.
Stickstoffdioxyd s. Untersalpetersäure.
Stickstoffoxyd,
Bestimmung 310.
— in Bleikammergasen 313.
— practische Anwendung 313.
Sumpfgas s. Grubengas.
Superphosphatfabrikation 347.

Temperament, chemisches 443.
Tension der Gase 59.
— des Wasserdampfs 62.
Theergehalt der Gase,
Bestimmung 51. 188.
Titerflüssigkeiten 262.

Ultramarinfabrikation 355.
Untersalpetersäure,
Bestimmung 306.
— in Bleikammergasen 306.
— neben salpetriger Säure 308.
— practische Anwendung 306.

Ventilation 371.
Verbrennungscapillaren 257. 259. 260.
Verbrennungsgase 324. 364. 367. 411. 416.
Verfahren, absorptiometrisches 108.
Verkokung 285. 329. 426. 436. 445. 450.
Verpuffungsmethode 239. 244. 431.

Waschcylinder 73. 223.
Waschflasche 72.
— mit Aufsatz 76. 223. 224.
Wasser, als Reagens 262.
— als Sperrflüssigkeit 35.
Wasserdampf, Tension 62.

Wassergas 426.
— carburirtes 436.
Wassergebläse
nach *Bulk* 27.
nach *Fischer* 28.
nach *Knublauch* 27.
Wasserstoff, als Reagens 270.
Bestimmung 429.
— in Generatorgasen 436.
— in Leuchtgas 436.
— in Wassergas 436.
— in Wasserstoffgas 436.
— practische Anwendung 436.
Wasserstrahlpumpen
nach *Arzberger* 24.
Wasserstrahlpumpen
nach *Bulk* 27.
nach *Finkener* 23.
nach *Fischer* 25.
Weissblechabgänge, Verarbeitung 396.
Wetter, schlagende 442.
— schwere 370.

Zimmerluft 372. 419.
Zinkrauch 46.
Zinkschaum, Verarbeitung 397.
Zinnsalz, Fabrikation 396.
Zuckerfabrikation 368.
Zündrequisiten, Fabrikation 392.

Druck von F. A. Brockhaus in Leipzig.